

含钒催化剂作用下生物质选择性氧化制备甲酸

牛牧歌^①, 侯玉翠^②, 任树行^①, 吴卫泽^{①*}

① 北京化工大学化学工程学院, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;

② 太原师范学院化学系, 太原 030031

* 联系人, E-mail: wzwu@mail.buct.edu.cn

2014-11-20 收稿, 2014-12-31 接受, 2015-02-10 网络版发表

国家自然科学基金(21076138)资助

摘要 甲酸是重要的化工原料, 从生物质制取甲酸可实现甲酸生产的可持续化。目前生物质高效转化为甲酸的方法主要为含钒杂多酸、 $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 VOSO_4 体系催化下的水热氧化法。该方法条件温和, 制得的甲酸纯度高, 是一种很有潜力的甲酸制取方法。本文介绍了含钒杂多酸、 $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 VOSO_4 催化剂体系中生物质选择性氧化、甲酸生成机理、生物质转化过程中水解和氧化之间的各种反应关系以及催化剂的重复使用方法, 分析了生物质选择性氧化制甲酸过程中存在的问题, 并尝试提出生物质制甲酸研究进一步的发展方向。

关键词

甲酸
生物质
催化氧化
含钒杂多酸
 $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$
 VOSO_4

甲酸是一种重要的化工原料, 广泛应用于纺织、皮革、制药等行业。近年来, 甲酸又凭借其优良的性质在氢气储存^[1-6]及燃料电池^[7-9]领域发挥着新的、更重要的作用。工业化生产甲酸是基于化石原料路线, 主要采用甲酸甲酯水解法和甲酰胺法^[10]。这些传统方法虽然可以大量生产甲酸, 但由于生产过程中造成较为严重的污染, 且生产原料不可再生等因素, 制约甲酸的高效可持续生产。基于可持续发展及绿色化工的要求, 开发出一条效率高、污染小、可持续性好的新型甲酸生产路径成为摆在研究者面前的紧迫任务。

生物质(主要为木质纤维素)是分布广泛、可再生的碳基资源。地球上的生物质资源极其丰富, 每年凭借光合作用形成的植物纤维量多达2000亿吨, 是一种巨大的能源储备^[11]。因此, 将生物质作为原料生产甲酸具有巨大的经济和社会效益。

生物质, 主要指木质纤维素, 由相互交联的纤维素、半纤维素及木质素组成, 属于复杂高分子物质。而甲酸则是最简单的羧基化合物。因此, 转化过程必然涉及碳-碳键的断裂和选择性氧化问题。常规的水解反应(包括酶水解及化学水解)可将大分子生物质

进行碳-碳断键, 转化为它们的结构单元——小分子糖类, 但是进一步转化为甲酸的量有限。木质纤维素富含羟基、羰基等还原性基团, 使其容易被氧化而产生羧酸类物质(糖酸或其他小分子酸)。氧气是广泛应用的氧化剂, 也是进行C-C键断裂的常用试剂。在氧化环境下, 通常选择安全、稳定、廉价的水作为溶剂。因此, 目前生物质制取甲酸常常以氧气为氧化剂, 在水溶液中进行, 即采用水热氧化法。传统的碱-氧氧化法可以从纤维素等生物质制取相当量的甲酸等小分子酸, 例如, Jin和Enomoto^[12]以 H_2O_2 为氧化剂, 以 NaOH 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为催化剂, 在高温(250℃)下, 制得了收率高达75%的甲酸(钠盐)。然而, 碱-氧氧化法由于操作温度高、反应耗碱量大, 在工业化应用中受到一定限制。在贵金属^[13-18](如Pd, Pt和Au等)的催化作用下, 葡萄糖等小分子糖可以氧化为相应的糖酸。此类反应对于小分子糖具有较高的转化率及产物收率, 然而对不溶于水的纤维素等大分子生物质却难以转化^[19]。近期, 以 $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$, $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 及 VOSO_4 体系为代表的含钒水热氧化体系对催化氧化生物质制取甲酸有着良好效果。其反应条件温和、酸

引用格式: 牛牧歌, 侯玉翠, 任树行, 等. 含钒催化剂作用下生物质选择性氧化制备甲酸. 科学通报, 2015, 60: 1434-1442

Niu M G, Hou Y C, Ren S H, et al. Catalytic oxidation of biomass to formic acid in aqueous solutions using vanadium-containing catalysts (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 1434-1442, doi: 10.1360/N972014-01247

碱用量少、产物纯度高,适用于天然的大分子生物质,因此受到研究人员的广泛关注。

1 含钒杂多酸催化剂体系

杂多酸是由杂原子(P, Si, Fe, Co等)和多原子(Mo, W, V, Nb等)按一定的规则通过氧原子配位桥联而成的含氧多酸,在催化领域应用广泛^[20]。按阴离子的不同,杂多酸可分为Keggin, Dawson, Anderson等构型,其中应用最为广泛、研究最深入的是Keggin型杂多酸^[21](下文讨论的均为此种杂多酸)。含钒(V)的Keggin型杂多酸($H_{n+3}PV_nMo_{12-n}O_{40}$)由于钒的高氧化性,使其在催化氧化领域有着优良的催化性能^[22]。Wasserscheid课题组^[23]首次使用含钒杂多酸 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ 作为催化剂,催化糖类及木质纤维素在水中温和转化(温度60~90℃),制得了高纯度的甲酸,副产物仅有 CO_2 。在60~90℃的水中用鼓泡的方法吹入氧气氧化葡萄糖,在反应72 h后,葡萄糖完全转化。反应后液相产物仅有甲酸,气相产物仅有 CO_2 ,因此可以得到纯度很高的甲酸。他们认为,还原态杂多酸的再氧化过程是反应的速控步骤,故通过提高氧气压力(3.0 MPa)的方法增加氧气在水溶液中的溶解度,发现反应时间大大缩短(3~7 h),甲酸收率也有很大提高(50%左右)。除葡萄糖之外,他们还对山梨醇、纤维二糖、木糖、蔗糖、丙三醇等碳水化合物类物质进行了催化氧化,均得到了收率为40%~56%的高纯甲酸。对于分布更普遍的生物物质高聚物,如纤维素、木聚糖、杨木、桦木等,也进行了催化氧化研究。结果表明,即使延长反应时间20 h以上,除木聚糖(甲酸收率33%)外,其他生物物质的氧化均只能得到少量甲酸(纤维素: <1%, 杨木: 11%, 桦木木质素: 14%),且转化率很低。Wasserscheid课题组^[23]认为,能从难溶于水的高聚物生物物质中得到甲酸的原因,在于初始溶于水的小分子糖类物质的氧化促进了更多糖类物质从复杂木质结构中溶出。

虽然杂多酸 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ 水溶液体系对于糖类物质有很好的催化效果,能得到高收率、高纯度的甲酸,但是此体系对于天然生物物质(纤维素、木质素等)的转化却十分有限。因此, Watterscheid课题组^[24]在此反应体系中加入各种助催化剂以帮助改善生物物质的溶解性或降低其结晶度。加入反应的助剂有金属氯盐($CaCl_2$, $ZnCl_2$, $LiCl$)、硼酸(H_3BO_3)、苯磺酰氯类物质和苯磺酸类物质等。结果表明,金属氯盐及硼

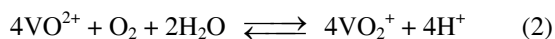
酸的效果较差,甚至低于不加助剂的情形;苯磺酰氯类助剂相较于金属氯盐及硼酸效果稍好,但仍不及不加助剂的情形;苯磺酸类助剂对反应有促进作用,其中对甲基苯磺酸(TSA)对反应的促进作用最大,在温度90℃、23 h反应条件下,纤维素转化率从15%提升至39%,甲酸收率从9.1%提升至18.7%。他们认为金属氯盐及硼酸的低效可能归因于助剂同催化剂的作用使催化剂失活,或者归因于助剂本身的低浓度。在添加TSA的反应中,甲酸的选择性未发生变化, TSA并未发生变化,对产物无贡献。因此TSA只是起到了一个改善纤维素溶解进而加速反应的作用。研究者亦指出,由于加入的助剂TSA易溶于水难以分离,使得整个催化体系难以实现重复利用。

Fu课题组^[25]在较高反应温度条件下(100~170℃)同样对杂多酸 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ 体系催化氧化糖类和纤维素进行了细致研究。他们考察了不同催化剂对催化氧化葡萄糖反应的影响,首先对各种含氧酸类(包括 H_2SO_4 、具有一定氧化性的杂多酸类)进行考察。结果表明,传统无机酸 H_2SO_4 对反应生成甲酸效果较差,反应基本以酸水解为主,主产物为葡萄糖和乙酰丙酸。而少量的甲酸也很可能出自酸水解而非氧化。杂多酸催化剂 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 和 $H_3PW_{12}O_{40}$ 催化反应亦无明显效果,得到的甲酸量很少。然而含有钒元素的杂多酸 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ 对葡萄糖氧化至甲酸有良好的催化效果。然后又使用了其他含钒催化剂进行实验,如 $NaVO_3$, V_2O_5 , $VOHPO_4$, $VOPO_4$, $VOSO_4$ 等,但甲酸产率均不及杂多酸 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ 。

对于更为普遍也更重要的原料纤维素, Fu课题组^[25]也做了在杂多酸条件下的催化氧化实验。结果表明,杂多酸 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ 在纤维素的氧化反应中兼具氧化、水解2项功能。反应结果显示,纤维素可以完全转化,但生成的甲酸很少,仅有3%, CO_2 含量超过了50%。这表明杂多酸 $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}$ 在此条件下具有降解纤维素的功能,但对于甲酸的选择性很低。因此,向体系中加入少量无机酸进行反应,结果甲酸收率大大增加,达到30%。随着反应时间的延长,葡萄糖先生成,然后含量降低,甲酸含量升高。这表明反应最初是纤维素水解,之后是水解产物葡萄糖氧化生成甲酸。

随后, Watterscheid课题组^[26]合成一系列含钒数目不同的杂多酸($H_{n+3}PV_nMo_{12-n}O_{40}$, $n=0\sim6$, HPA- n),并将其应用于生物物质催化氧化制甲酸。氧化实验结

果表明,杂多酸中钒取代数目越多,催化活性越高,生物质的转化率及甲酸收率也越高.其中, $\text{H}_8\text{PV}_5\text{Mo}_7\text{O}_{40}$ (HPA-5)催化生物质转化达到了最高的甲酸收率(葡萄糖:57%,纤维素:28%,木聚糖:58%,木质素:32%).通过在线紫外-可见分光光度法对新杂多酸HPA-5和原杂多酸HPA-2($\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$)的氧化还原性质进行了表征,并作了对比.结果表明,HPA-5相比HPA-2,其还原态具有更好的“再氧化性”.这也解释了HPA-5具有更高时空收率的原因.此外,催化剂“再氧化”过程中观测到了 VO_2^+ 物种的生成. Ko-zhevnikov和Matveev^[27]认为,钒取代数目越多,杂多酸结构越不稳定,越容易在低pH下解离出单钒阳离子(VO_2^+).含钒杂多酸的解离平衡见式(1)(式中 m 为 V^{5+} 的还原度). VO_2^+ 的氧化还原电势(0.87 V, pH 1)^[28]要高于含钒杂多酸(0.68~0.71 V, pH 1),因此具有更强的氧化性;在此条件下,还原态的 VO_2^+ 也可被氧化为 VO_2^+ (式(2)).因此,认为反应过程通过单钒阳离子(VO_2^+)或杂多酸阴离子起催化作用.对于含钒量低的杂多酸,反应更加倾向于只有杂多酸阴离子进行催化.



Han课题组^[29]以 $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ 为催化剂,在较高温度(180℃)下,纤维素制甲酸收率达67.8%,同时产生12.3%的乙酸(其他条件为 O_2 压力0.6 MPa,时间3 h).使用甘蔗渣及干草在同样条件下分别得到61%和52.3%的甲酸.

Liu课题组^[30]将离子液体概念引入生物质催化氧化制甲酸,以含钒杂多酸根 $\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}^{4-}$ 为阴离子,以1-丙磺酸-3-甲基咪唑(MIMPS)、1-丙磺酸吡啶(PyPS)、1-丙磺酸三乙铵(TEAPS)和1-丁基3-甲基咪唑(BMIM)为阳离子合成了一系列新型离子液体催化剂,应用于水热氧化生物质的反应中.其中带有磺酸基团的离子液体催化剂均取得了比相应杂多酸 $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ 作为催化剂时(35.5%)更高的甲酸收率(温度180℃,时间1 h, O_2 压力1 MPa).其中, $[\text{MIMPS}]_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$ 催化纤维素得到了51.3%收率的甲酸及少量乙酸.而不含磺酸基团的 $[\text{BMIM}]_3\text{HPVMo}_{11}\text{O}_{40}$ 则很难催化纤维素转化,转化葡萄糖也只得到5.2%的甲酸.

2 $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 催化剂体系

基于前人关于含钒杂多酸体系催化氧化制甲酸的研究, Wu课题组^[31]在 H_2SO_4 水溶液中加入更为简便易得的钒催化剂 NaVO_3 ,组成复合催化剂,转化碳水化合物,制得了高收率的甲酸.在 NaVO_3 水溶液中,葡萄糖在短时间内反应生成甲酸的收率为43%,随着 H_2SO_4 加入量的升高,甲酸的收率逐渐上升,纯度也逐渐升高.当 H_2SO_4 加入量达到0.7%(质量分数,下同)时,甲酸收率达到最大值68%,纯度接近100%.继续增加酸用量,甲酸收率保持不变.使用纤维素作为原料具有类似的规律,但反应时间明显延长,达到2 h.甲酸的收率为65%.改变原料,如果糖、纤维二糖、蔗糖、木糖、木聚糖等,都收到了高收率、高选择性的甲酸.在不同酸浓度下,体系有着不同的催化能力.在酸浓度低时,反应生成的甲酸少,而且纯度低,产物中有草酸、乙醇酸和乙酸.随着酸浓度的提升,甲酸增多,且纯度升高.在酸浓度达到0.7%时,甲酸含量和纯度达到最高.

对于天然生物质, Wu课题组^[32]也进行了相关研究.他们以小麦秸秆为原料,在此体系中进行氧化反应,考察了反应时间、温度、氧气初压、酸用量对反应的影响.在160℃,氧气初压3 MPa,硫酸用量2%, NaVO_3 用量0.35%条件下,甲酸收率达到47%,并生成了7.2%的乙酸.反应生成的甲酸、乙酸被证明主要来自于小麦秸秆中的纤维成分(纤维素和半纤维素).基于纤维成分的甲酸收率也达到了60%.额外产生的乙酸来自于半纤维素中乙酰基结构在酸和氧化剂共同作用下的断键.他们研究了木质纤维素中各组分的转化顺序,在 $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系中的催化氧化,木质纤维素大体遵循了半纤维素、木质素、纤维素的转化顺序.这一顺序同木质纤维素酸水解所遵循的半纤维素、纤维素顺序有所不同.纤维素内嵌于木质纤维素内部,其间的空隙由结构松散的半纤维素和木质素填充.木质纤维素水解过程中,酸催化剂通过惰性的木质素结构,同松散的半纤维素、纤维素先后反应.而在氧气、氧化催化剂的作用下,木质纤维素结构外围的木质素被较早转化,而内嵌其中的纤维素则相对较晚被转化.这一转化也反映了木质纤维素内部的组织结构.反应体系的重复性较好,重复利用3次,甲酸、乙酸收率没有明显下降.增加投料可使甲酸浓度大幅提高,可减少甲酸后续分离产生的能耗.

3 VOSO₄催化剂体系

Wang 课题组^[33]考察了 KCl, CaCl₂, VOSO₄, CrCl₃, MnSO₄, FeCl₃, CoCl₃, NiCl₂, CuCl₂, ZnCl₂, Al₂(SO₄)₃, ZrOCl₂, In(NO₃)₃, SnCl₂, Pb(NO₃)₂ 和 Bi(NO₃)₃ 等无机水溶性盐类作为催化剂时葡萄糖氧化生成甲酸的收率, 结果表明, 使用4价钒催化剂 VOSO₄得到的甲酸收率(53%)要明显高于其他催化剂(反应条件: O₂压力2 MPa, 温度140℃, 时间1 h). 在 VOSO₄催化作用下, 以天然的多聚糖物质菊粉和淀粉为原料, 分别得到39%和46%的甲酸收率(反应条件: O₂压力2 MPa, 温度140℃, 时间1.5 h). 以球磨纤维素为原料, 得到39%的甲酸收率(反应条件: O₂压力2 MPa, 温度160℃, 时间2 h). 对于高度聚合的微晶纤维素, 在升高温度后甲酸收率也达到了39%(反应条件: O₂压力2 MPa, 温度180℃, 时间2 h).

4 甲酸生成机理研究

4.1 含钒杂多酸体系

Wasserscheid 课题组^[23]对含钒杂多酸体系氧化生物质的机理进行了探讨. 以甲酸为反应物进行与糖类平行的催化氧化反应, 结果发现甲酸没有降解, 从而证明 CO₂ 并非产生于甲酸的分解. 此外, 改变反应温度及催化剂用量并不能提升葡萄糖产甲酸的收率(始终为50%左右). 据此研究者推测, 甲酸和 CO₂ 应分别由糖类的一些特定结构氧化而成. 因此, 各种含2个碳的醇、醛、酸作为模型化合物进行催化反应. 根据电子转移-氧转移机理^[34](ET-OT机理, 即杂多酸催化剂从底物得到电子并给予底物氧原子的原理)的推测, 乙二醇、乙醇醛应只生成甲酸; 乙醇酸、乙二醛应各生成一半甲酸和 CO₂; 乙醛酸应只生成 CO₂. 然而, 只有不含醛基的乙二醇、乙醛酸符合此推测. 因此认为, 含醛基的底物的杂多酸催化氧化至少遵循2种机理. 另外乙二醇和丙三醇的催化氧化速率慢, 认为这是因为 C-C 断键后生成了甲醛(ET-OT机理), 甲醛与反应物之间又形成了缩醛, 从而对反应物起了保护作用. 在反应体系中加入自由基清除剂2,6-二叔丁基对甲酚(以 H₈PV₅Mo₇O₄₀ 为催化剂), 发现原料转化率及甲酸收率均未发生明显变化, 表明在此条件下反应并不遵循自由基机理^[26].

Fu 课题组^[25]对反应路径和氧化机理方面也进行了推测. 反应首先测定了甲酸的稳定性, 证明甲酸在

催化条件下降解较少, 从而推测出反应生成的 CO₂ 并非来自甲酸的降解. 通过模型化合物的氧化验证了一条从葡萄糖到甲酸的反应路径. 在模型化合物中, 由甲醇、甲醛不能氧化成甲酸, 得出葡萄糖不可能进行碳链的 α -断裂; 由1,2-丙二醇氧化可生成少量甲酸, 1,3-丙二醇不能发生氧化, 得出邻二醇结构是杂多酸催化氧化反应发生的必要条件; 由乙醇醛、乙二醛和甘油醛氧化生成大量甲酸, 而乙二醇、草酸、乙醇酸和乙醛酸氧化仅得少量甲酸, 得出含醛类化合物是反应的活性中间产物. 在氧化机理方面, 通过无氧氧化, 观察到催化剂 H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ 中只有钒元素价态发生了变化(从5价降到4价).

基于以上分析, Fu 课题组^[25]提出了如下机理: 首先, 葡萄糖在催化剂作用下发生 C-C 键的断裂, 生成中间产物(乙醇醛、乙二醛和甘油醛); 然后中间产物再被氧化为甲酸和 CO₂; 还原态的催化剂在氧气的作用下重新回到氧化态(图1). 对于 H₄PV_{Mo₁₁O₄₀} 催化剂体系, Han 课题组^[29]同样使用模型化合物氧化的方法进行了转化机理的探讨, 并得出类似的结论.

Liu 课题组^[30]同样通过模型化合物的方法对含钒杂多酸离子液体体系催化纤维素制甲酸的反应路径进行了推测, 得出了同 H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ 杂多酸催化相似的结论. 对于反应中产生的副产物乙酸, 他们认为来自于甘油醛(单糖逆向醇醛缩合产生)的脱水产物丙酮醛的氧化.

同位素标记法也应用于对杂多酸催化氧化机理的认识上. Neumann 课题组^[35]认为在杂多酸 H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ 作用下, 1 mol 葡萄糖发生 C-C 键断裂, 在理论上可以产生 5 mol 甲酸和 1 mol 甲醛. 他们使用 ¹³C 标记了从 C1 到 C6 的葡萄糖, 并在 110℃ 下体积比 1:1 的甲醇-水溶液中进行反应. 结果表明, C1~C5 主要生成甲酸(C1 转化至甲酸的量最多), C6 主要生成甲醛及甲醛类似物. C5 对 CO₂ 的贡献最大, 这也显示了葡萄糖在水溶液中的半缩醛形式对生成 CO₂ 的促进.

4.2 NaVO₃/H₂SO₄体系

Wu 课题组^[31]对 NaVO₃/H₂SO₄ 体系催化反应机理及氧化路径进行了探讨. 在 NaVO₃ 溶液中, 不同 pH 对应不同的钒物种^[36,37]. 在 pH>1 时, 钒物种以各种多聚钒物种形式存在; 在 pH<1(0.7%) 时, 钒物种以 VO₂⁺ 形式存在. VO₂⁺ 通过核磁共振钒谱(⁵¹V NMR)进行了检测, 在酸浓度为 0.7%(pH 0.87) 时反应液中钒

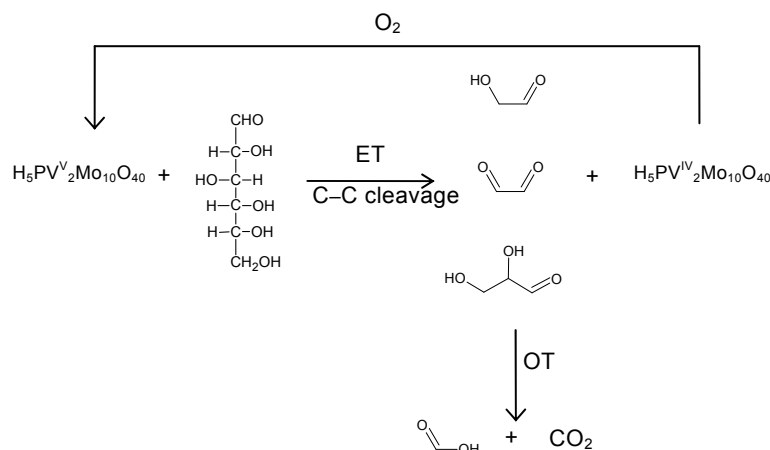


图1 葡萄糖在 $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ 催化下转化至甲酸反应路径

Figure 1 Proposed pathway of glucose conversion into formic acid by $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$

只以 VO_2^+ 形式存在. 这恰好与体系在 0.7% 酸浓度以上的反应液中具有高催化性吻合. 因此, 他们认为 VO_2^+ 物种在糖类高选择性催化氧化制甲酸的过程中起到了主要催化功能, VO_2^+ 的出现改变了葡萄糖的氧化路径. 通过 X 射线光电子能谱 (XPS) 的表征, 证明了反应过程中钒价态的变化, 证明了起主要催化作用的是钒元素. 为了验证葡萄糖的氧化路径, 进行了各种模型化合物的催化氧化, 反应结果同 Fu 课题组^[25] 的结论相似, 发现该催化体系同样对于乙醇醛、乙二醛、甘油醛有着最好的催化效果. 于是推出了钒物种催化氧化的途径 (图 2).

4.3 VOSO_4 体系

对于 VOSO_4 水溶液体系^[33], 反应前后的电子自旋共振谱 (ESR) 及 ^{51}V NMR 分别观测到了 4 价钒和 5 价钒信号的消失与出现, 表明 $\text{VO}_2^+/\text{VO}^{2+}$ 为反应的催化活性中心. 这一结果表明 VOSO_4 体系与 $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系具有相同的催化中心. 在催化氧化过程中, 主要生成了 2 种中间产物: 甘油酸和乙醇酸. 特别需要指出的是, 在无氧条件下 (O_2 以相同压力的 N_2 取代), VO^{2+} 可催化葡萄糖异构化为果糖, 进而进行逆向醇醛缩合 (C3-C4 键断裂), 生成 C3 产物甘油醛和

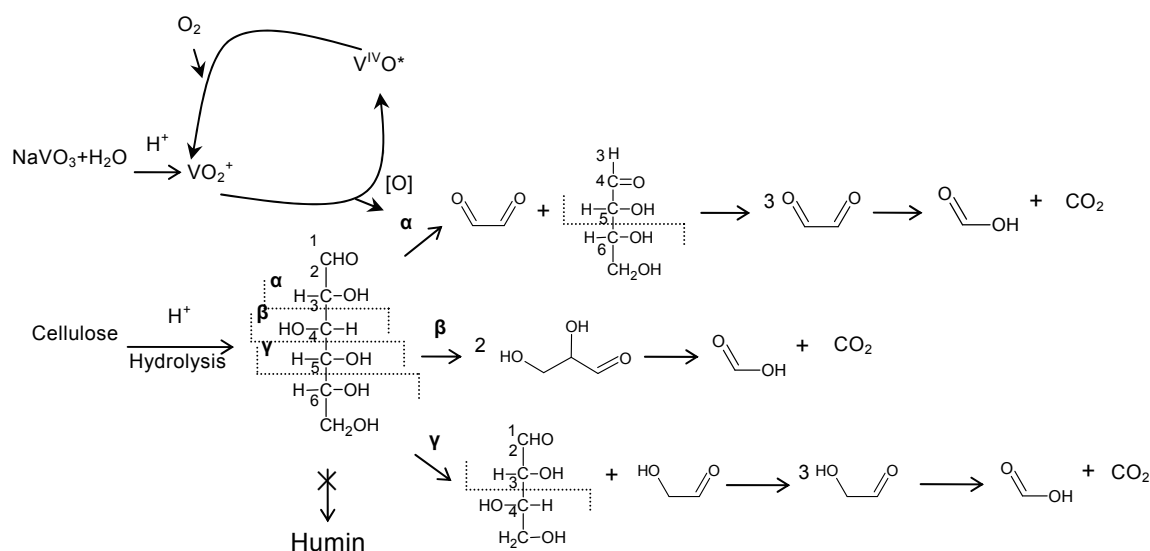


图2 纤维素在 $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 催化下转化至甲酸反应路径

Figure 2 Proposed pathway of cellulose conversion into formic acid by $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ system

二羟基丙酮;二者进一步生成乳酸.而对甘油醛和二羟基丙酮的催化氧化反应也同样生成了较高收率的甲酸,同时也生成了甘油酸和乙醇酸.因此推断,在催化氧化过程中生成的甘油酸和乙醇酸来自于果糖逆向醇醛缩合生成的C3产物.

此外,根据一系列模型化合物(甲酸、甲醛、草酸、乙醇酸、乙酸、乙二醛、乙醇醛二聚体、乙醛、乙二醇、乳酸、丙酮醛、3-羟基-2-丁酮等)的氧化结果,得到 VOSO_4 体系下的C-C断键规律:(1) C-C键断裂易发生在均连有氧原子的碳之间;(2) 连有 α -羟基或羰基的羧基易生成 CO_2 ;(3) 连有 α -羟基或羰基的醛基易生成甲酸;(4) 连有 α -羟基或羰基的羟基易生成甲醛.

根据甘油酸、乙醇酸生成的事实,甘油醛、二羟基丙酮的氧化实验以及C-C断键规律,推测从果糖逆向醇醛缩合产物甘油醛和二羟基丙酮生成甲酸的反应路径.以甘油醛为例,甘油醛首先进行C-C断键,生成乙醇醛和甲酸,同时生成甘油酸;甘油酸进一步C-C断键,生成乙醇醛和 CO_2 ;乙醇醛被氧化为乙醇酸,并进一步被氧化为乙醛酸,进而进行C-C断键,生成甲酸和 CO_2 .少量乙醇酸进行C-C断键生成甲醛和 CO_2 .

根据C-C断键规律, CO_2 来自于含 α -羟基或羰基的羧基的氧化,那么如果抑制了醛基生成羧基,则有可能抑制 CO_2 的生成.当向体系中加入甲醇,因为保护了生成的醛基(同醛类化合物形成半缩醛结构),所以 CO_2 得到了有效抑制,并取得了更高收率的甲酸(75%,以葡萄糖为原料).

随后,根据ET-OT机理,对 VOSO_4 和碳水化合物中间产物的作用进行了推测.以甘油醛为例,首先假设1分子底物和2分子 VO_2^+ (或 VO_2^+ 的水合物 H_2VO_3^+)作用,形成一个双钒络合阳离子.2个钒原子从C-O键中各夺走1个电子,自身还原为4价钒,同时给出O原子.被夺走电子的C形成2个醛基,同时发生C-C断键,形成甲酸和乙醇醛.

4.4 转化过程中各种反应的关系

在钒催化下的生物质水热反应中,应至少存在着2种反应:水解反应及氧化反应.水解反应和氧化反应之间的关系直接影响整个催化转化的进行,进而影响到产物的分布.例如,如果水解反应过快而氧化反应过慢,则可能导致水解产物大量生成,不利于

甲酸的形成;而水解反应过慢,则会使反应时间过长,同样不利于转化.因此,阐明水解、氧化之间的关系对于生物质催化氧化制取甲酸有着重要意义.Wu课题组^[38]以 $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 为反应体系,以纤维素为原料,研究了转化过程中水解与氧化的关系.研究表明,这个催化转化大体有2个水解反应和2个氧化反应,分别为:初始水解(从纤维素到葡萄糖等单糖),深度水解(从单糖到5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸及腐殖物),催化氧化(从单糖到甲酸)和普通氧化(从乙酰丙酸到乙酸).其中,催化氧化和深度水解是竞争关系.这种竞争关系直接反映在产物分布上,并随着反应条件(温度、氧气初压和酸用量)的改变而改变.氧气初压升高,催化氧化被促进,甲酸生成量增多,深度水解被抑制,由深度水解产生的乙酰丙酸氧化生成的乙酸也随之减少;酸用量增大,深度水解被促进,由深度水解产生的乙酰丙酸氧化生成的乙酸随之增多,催化氧化被抑制,甲酸生成量减少;温度升高,催化氧化和深度水解均被促进,其中深度水解增幅大于氧化速率,致使乙酸收率增长幅度大于甲酸.

5 产物甲酸的分离及催化剂的重复使用

目前主要采用溶剂萃取法对催化氧化产物进行分离,主要萃取剂有乙醚、丁醚、正辛醇、甲基异丁基酮、二丁基甲酰胺等.其中正丁醚(对 $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$)和乙醚(对 $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$)的萃取效果较好.

对于含钒杂多酸体系,Wasserscheid课题组^[24]采用有机溶剂萃取法,对反应结束后的液体进行萃取处理.对甲酸的萃取通常使用仲胺、叔胺等碱性萃取剂,这对含有杂多酸的体系来说不适用.因此,萃取剂选择了不会与杂多酸发生反应的正丁醚、甲基异丁基酮、乙酸乙酯和二丁基甲酰胺.4种萃取剂的分配系数(有机相甲酸浓度/水相甲酸浓度)分别为0.59, 0.88, 1.07, 0.98.但从分离现象来看,后3者将部分催化剂杂多酸萃取了出来,而正丁醚则没有.因此,正丁醚是相对较理想的萃取剂.

对于 $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系,Wu课题组^[31]采用乙醚、正丁醚、乙酸乙酯对纤维素催化氧化产物中的甲酸进行萃取.在常温下使用2倍体积萃取5次,萃取率分别为99.9%, 30.4%, 56.7%,乙醚萃取效果最好.水相中残留的乙醚可用氮气在30℃下吹扫出去.吹扫后体系可以循环利用.循环使用5次,反应的转化率和收率没有明显下降.

另外,对于萃取分离而言,产物甲酸浓度越高,甲酸的分离能耗越低. Wu课题组^[32]通过反复投料已使甲酸液相浓度达到2.8%(质量分数,以小麦秸秆为原料); Liu课题组^[30]通过一次大量投料获得了约10%(质量分数,以纤维素为原料)的甲酸溶液. 这些工作有效提升了分离前甲酸的初始浓度.

6 总结及展望

综上所述,含钒催化剂催化氧化生物质制甲酸的研究取得了较好效果,展示出一种具有广阔前景的生物质能源利用途径. 相关研究工作表明如下方面仍需深入研究:

(1) 关于催化转化机理. 目前已认识到,含钒催化剂中的钒是生物质选择性氧化制甲酸具有高度选择性的活性中心;在催化过程中,推测通过ET-OT机理, V^{5+} 将底物氧化,自身被还原为 V^{4+} ,同时给出氧原子,使甲酸和 CO_2 得以形成. 然而,对催化反应路径的探讨大多停留在用模型化合物氧化的方法来推测;或者观测到一定的中间产物,但是对从中间产物到最终的甲酸及 CO_2 的过程的认识仍然靠模型化合物氧化和一定的推测. 对机理认识大多基于对催化剂的表征及产物分布上,缺乏催化剂同反应底物作用的直接信息. 因此,后续研究要通过更加丰富的检测手段(如质谱、核磁共振波谱以及在线检测技术等)进一步研究钒-生物质结合物的形态及其变化来更精确地阐明机理.

(2) 天然生物质中木质素的转化规律及灰分对转化的影响. 无论是含钒杂多酸体系还是 $NaVO_3/H_2SO_4$ 体系,对于天然生物质都具有转化效果. $H_3PV_2Mo_{10}O_{40}$ 体系可以将木质素转化为甲酸(收率32%), $NaVO_3/H_2SO_4$ 体系对小麦秸秆中的木质素也有转化作用. 然而,对于木质素这种储量丰富(仅次于纤维素)的生物质,目前仍未见有转化机理方面的详细报道. 而木质素相较于纤维素,结构更加复杂,研究难度也更高. 这是一个亟需填补的空白. 另外,对于天然的生物质,灰分对催化作用的影响以及对催化剂回收的影响如何尚未见报道. 这些工作对于将催化体系推向天然生物质具有重要意义.

(3) 复合催化剂的开发. 在生物质催化氧化体系中,同时存在水解和选择性氧化2种反应. 因此该催化体系既要满足水解反应,又要满足选择性氧化反应. 单一催化剂难以满足生物质转化过程中二者反应之间的协同问题. 因此,开发同时具有催化水解和选择性氧化功能的复合催化剂也是有发展前景的方向之一.

(4) 甲酸的分离. 甲酸同水沸点相近,是共沸体系,直接蒸馏能耗巨大,相比较而言,萃取分离是一种较为适合的方法. 然而,目前从反应体系中分离甲酸仍依靠大量有机溶剂. 因此,应开发适用于本催化体系的新型萃取剂,以利于甲酸生产的工业化推广. 同时,应努力提高反应体系中甲酸产物的浓度,以降低后续分离能耗.

参考文献

- Boddien A, Mellmann D, Gartner F, et al. Efficient dehydrogenation of formic acid using an iron catalyst. *Science*, 2011, 333: 1733–1736
- Himeda Y. Conversion of CO_2 into formate by homogeneously catalyzed hydrogenation in water: Tuning catalytic activity and water solubility through the acid-base equilibrium of the ligand. *Eur J Inorg Chem*, 2007, 25: 3927–3941
- Himeda Y. Highly efficient hydrogen evolution by decomposition of formic acid using an iridium catalyst with 4,4'-dihydroxy-2,2'-bipyridine. *Green Chem*, 2009, 11: 2018–2022
- Tanaka R, Yamashita M, Nozaki K. Catalytic hydrogenation of carbon dioxide using Ir(III)-pincer complexes. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 14168–14169
- Wang Z L, Yan J M, Ping Y, et al. An efficient CoAuPd/C catalyst for hydrogen generation from formic acid at room temperature. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 4406–4409
- Zell T, Butschke B, David Y, et al. Efficient hydrogen liberation from formic acid catalyzed by a well-defined iron pincer complex under mild conditions. *Chem Eur J*, 2013, 19: 8068–8072
- Rees N V, Compton R G. Sustainable energy: A review of formic acid electrochemical fuel cells. *J Solid State Electrochem*, 2011, 15: 2095–2100
- Rice C, Ha S, Masel R I, et al. Direct formic acid fuel cells. *J Power Sources*, 2002, 111: 83–89
- Weber M, Wang J T, Wasmus S, et al. Formic acid oxidation in a polymer electrolyte fuel cell: A real-time mass-spectrometry study. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 158–160

- 10 Zhang M, Zhou J F, Shen Z, et al. The research progress on use and manufacturing of formic acid (in Chinese). *J Anhui Agri Sci*, 2012, 40: 310–313 [张敏, 周婧斐, 沈峥, 等. 甲酸用途与生产的研究进展. *安徽农业科学*, 2012, 40: 310–313]
- 11 Li S J. *Hdrolysis Technology of Plant Fibers* (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2009. 1 [李淑君. 植物纤维水解技术, 北京: 化学工业出版社, 2009. 1]
- 12 Jin F M, Enomoto H. Rapid and highly selective conversion of biomass into value-added products in hydrothermal conditions: Chemistry of acid/base-catalysed and oxidation reactions. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 382–397
- 13 Delidovich I V, Taran O P, Matvienko L G, et al. Selective oxidation of glucose over carbon-supported Pd and Pt catalysts. *Catal Lett*, 2010, 140: 14–21
- 14 Hosseini M, Momeni M M. Gold particles supported on self-organized nanotubular TiO₂ matrix as highly active catalysts for electrochemical oxidation of glucose. *J Solid State Electrochem*, 2010, 14: 1109–1115
- 15 Karski S, Paryczak T, Witonska I. Selective oxidation glucose to gluconic acid over bimetallic Pd-Me catalysts (Me=Bi, Tl, Sn, Co). *Kinetics Catal*, 2003, 44: 618–622
- 16 Onda A, Ochi T, Kajiyoshi K, et al. A new chemical process for catalytic conversion of D-glucose into lactic acid and gluconic acid. *Appl Catal A*, 2008, 343: 49–54
- 17 Saliger R, Decker N, Prüße U. D-glucose oxidation with H₂O₂ on an Au/Al₂O₃ catalyst. *Appl Catal B*, 2011, 102: 584–589
- 18 Zhang Y, Cui X J, Shi F, et al. Nano-gold catalysis in fine chemical synthesis. *Chem Rev*, 2012, 112: 2467–2505
- 19 Schutt B D, Serrano B, Cerro R L, et al. Production of chemicals from cellulose and biomass-derived compounds through catalytic sub-critical water oxidation in a monolith reactor. *Biomass Bioeng*, 2002, 22: 365–375
- 20 Wen L Y, Min E Z. Research progress of solid heteropoly acid catalysts (in Chinese). *Petrochem Technol*, 2000, 29: 49–55 [温朗友, 闵恩泽. 固体杂多酸催化剂研究新进展. *石油化工*, 2000, 29: 49–55]
- 21 Wang G J, Liu G Q, Yang Z X, et al. Catalysts loaded with Keggin heteropolyacids and their application in organic synthesis (in Chinese). *Org Chem*, 2009, 29: 1039–1047 [王广健, 刘广卿, 杨振兴, 等. Keggin杂多酸负载型催化剂研究及在有机合成中的应用. *有机化学*, 2009, 29: 1039–1047]
- 22 Neumann R, Khenkin A M. Molecular oxygen and oxidation catalysis by phosphovanadomolybdates. *Chem Commun*, 2006, 2529–2538
- 23 Wölfel R, Taccardi N, Bösmann A, et al. Selective catalytic conversion of biobased carbohydrates to formic acid using molecular oxygen. *Green Chem*, 2011, 13: 2759–2763
- 24 Albert J, Wölfel R, Bosmann A, et al. Selective oxidation of complex, water-insoluble biomass to formic acid using additives as reaction accelerators. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7956–7962
- 25 Li J, Ding D J, Deng L, et al. Catalytic air oxidation of biomass-derived carbohydrates to formic acid. *ChemSusChem*, 2012, 5: 1313–1318
- 26 Albert J, Lüders D, Bösmann A, et al. Spectroscopic and electrochemical characterization of heteropoly acids for their optimized application in selective biomass oxidation to formic acid. *Green Chem*, 2014, 16: 226–237
- 27 Kozhevnikov I V, Matveev K I. Homogeneous catalysts based on heteropoly acids (review). *Appl Catal*, 1983, 5: 135–150
- 28 Shatalov A A, Evtuguin D V, Pascoal N C. Cellulose degradation in the reaction system O₂/heteropolyanions of series [PMo_(12-n)V_nO₄₀]⁽³⁺ⁿ⁾⁻. *Carbohydr Polym*, 2000, 43: 23–32
- 29 Zhang J Z, Sun M, Liu X, et al. Catalytic oxidative conversion of cellulosic biomass to formic acid and acetic acid with exceptionally high yields. *Catal Today*, 2014, 233: 77–82
- 30 Xu J L, Zhang H Y, Zhao Y F, et al. Heteropolyanion-based ionic liquids catalysed conversion cellulose into formic acid without any additives. *Green Chem*, 2014, 16: 4931–4935
- 31 Wang W H, Niu M G, Hou Y C, et al. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to formic acid using molecular oxygen. *Green Chem*, 2014, 16: 2614–2618
- 32 Niu M G, Hou Y C, Ren S H, et al. Conversion of wheat straw into formic acid in NaVO₃-H₂SO₄ aqueous solution with molecular oxygen. *Green Chem*, 2015, 17: 453–459
- 33 Tang Z, Deng W, Wang Y, et al. Transformation of cellulose and its derived carbohydrates into formic and lactic acids catalyzed by vanadyl cations. *ChemSusChem*, 2014, 7: 1557–1567
- 34 Khenkin A M, Neumann R. Oxidative C–C bond cleavage of primary alcohols and vicinal diols catalyzed by H₅PV₂Mo₁₀O₄₀ by an electron transfer and oxygen transfer reaction mechanism. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 14474–14476
- 35 Sarma B B, Neumann R. Polyoxometalate-mediated electron transfer-oxygen transfer oxidation of cellulose and hemicellulose to synthesis gas. *Nat Commun*, 2014, 5: 4621
- 36 Crans D C, Smee J J, Gaidamauskas E, et al. The chemistry and biochemistry of vanadium and the biological activities exerted by vanadium compounds. *Chem Rev*, 2004, 104: 849–902

- 37 Sadoc A, Messaoudi S, Furet E, et al. Structure and stability of VO_2^+ in aqueous solution: A Car-Parrinello and static *ab initio* study. *Inorg Chem*, 2007, 46: 4835–4843
- 38 Niu M G, Hou Y C, Ren S H, et al. The relationship between oxidation and hydrolysis in the conversion of cellulose in $\text{NaVO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ aqueous solution with O_2 . *Green Chem*, 2015, 17: 335–342

Catalytic oxidation of biomass to formic acid in aqueous solutions using vanadium-containing catalysts

NIU MuGe¹, HOU YuCui², REN ShuHang¹ & WU WeiZe¹

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

² Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Taiyuan 030031, China

Formic acid (FA) is an important material in the chemical industry, and the preparation of FA from biomass could provide a sustainable strategy for the large-scale production of FA. Vanadium (V)-containing catalysts have recently been reported to catalyze the conversion of biomass to FA with a high level of selectivity under aqueous conditions using molecular O_2 as an oxidant. These catalysts mainly include V-containing heteropoly acid, $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ and VOSO_4 . In this article, we have provided a detailed review of the performances of these three catalytic systems for the conversion of biomass into FA. This review is mainly focused on four key areas of research, including the mechanisms associated with this transformation, the relationships between various reactions, methods for the separation of FA from the aqueous solution and the recyclability of the catalytic systems. Vanadium-containing catalytic systems can be used to generate FA from numerous bio-based carbohydrates, including sugars, cellulose and hemicellulose, with a high level of selectivity. The active catalytic species in these processes is known to be V^{5+} , and these processes can be explained in terms of an electron transfer-oxygen transfer mechanism, where the vanadium species (including V-containing heteropoly acid and VO_2^+) receives two electrons from the substrate in exchange for one oxygen atom to form FA. Among the various reactions occurring in the catalytic system, the hydrolysis of the biomass and the selective oxidation of the biomass to FA are competitive, and variations in the main reaction parameters can lead to significant changes in the balance between these two reactions. The direct separation of FA from the aqueous reaction mixture by distillation is difficult, and the extraction of FA by organic solvents is by far a relatively feasible method. Among the extraction agents evaluated for this purpose, n-butyl ether and ethyl ether have been reported to be useful for the extraction of FA from catalytic systems using V-containing heteropoly acid and $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ as catalysts, respectively. In terms of the recyclability of the $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ system, the activity remained largely unchanged after several runs when cellulose and real lignocellulose were employed as substrates. Finally, the problems associated with this process for the conversion of biomass were analyzed and several new strategies have been proposed to further develop the processes involved in the preparation of FA from biomass. Research towards developing a better understanding of the reaction mechanism associated with this process has focused predominantly on the oxidation of potential model compounds and ambiguous inferences. Further studies on the mechanism should focus on the detection of the real coordinated complex formed by the catalyst and substrate through various testing methods. Research on real lignocellulose has so far been inefficient, because of the lack of studies towards lignin conversion and the effect of ash. The separation of FA from an aqueous solution still represents a significant challenge to the industrial application of biomass for production of FA.

formic acid, biomass, catalytic oxidation, V-containing heteropoly acid, $\text{NaVO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, VOSO_4

doi: 10.1360/N972014-01247