

乙醇中镧盐催化果糖脱水制备 5-羟甲基糠醛的研究*

Catalytic Dehydration of Fructose to 5-hydroxymethylfurfural by Lanthanum Salt in Ethanol

李秉正, 吴学众

LI Bing-zheng, WU Xue-zhong

(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, 广西生物质炼制重点实验室, 广西南宁 530007)

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

摘要:以乙醇为反应溶剂, 镧盐为催化剂催化果糖制备 5-羟甲基糠醛(5-HMF)进行了初步研究。乙醇作为反应溶剂时, 5-HMF 产率远高于以水作为反应溶剂。氯化镧与硝酸镧相比具有更好的催化活性。提高催化剂浓度可以增大果糖转化为 5-HMF 的速率, 但是对 5-HMF 的最大产率影响较小。随着反应温度的提高, 果糖转化为 5-HMF 的速率增大, 5-HMF 的产率也明显提高。当反应温度为 140℃ 时, 反应 20 min 产率即可达到 41.6%。

关键词: 5-羟甲基糠醛 催化脱水 乙醇 氯化镧

中图分类号: TQ42 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2011)02-0158-03

Abstract: A preliminary study of catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) was carried out by using ethanol as solvent and lanthanum salt as catalyst. A comparison study indicated that the yields of 5-HMF in ethanol was much larger than those in water. LaCl_3 had higher catalytic activity than $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Increasing the catalyst concentration can accelerate the reaction of dehydration of fructose to 5-HMF, but had little effect on increasing the maximum yield of 5-HMF. The yield of 5-HMF, as well as the reaction rate of dehydration of fructose to 5-HMF, increased along with the increase in temperature. The yield of 5-HMF up to 41.6% was achieved after 20 min at 140℃.

Key words: 5-hydroxymethylfurfural, catalytic dehydration, ethanol, lanthanum chloride

随着世界石油储量的不断下降, 以及全球气候变暖的威胁不断上升, 将生物质资源作为石油资源的替代品加以利用, 已经成为当前国际社会的广泛共识。因此, 近年来将生物质转化为燃料、大宗化工原料、精细化学品以及高分子材料等研究越来越受到重视, 其中, 将果糖经过催化脱水制备 5-羟甲基糠醛(5-HMF)成为备受关注的途径之一。5-HMF 是一种重要的化工中间体和平台化合物, 不仅可以用于制备应用前景十分广阔的新型生物燃料——二甲基呋喃^[1], 还可以用于制备合成高分子材料所需的呋喃二甲酸、

呋喃二甲酸等重要原料^[2]。

国内外学者对果糖催化脱水制备 5-HMF 已经进行了大量的研究, 反应溶剂的选择和研究是其中一个热点。根据反应溶剂体系相态数的不同, 可以将制备方法分为单相法和双相法。单相法中, 二甲基亚砜(DMSO)是研究中常用的、制备效果最好的有机溶剂, 5-HMF 产率可达 90% 以上^[3,4]。然而, 由于 DMSO 沸点较高, 难以通过蒸馏的方法除去, 因此产物分离纯化难度较大。目前, 将水用作反应溶剂似乎更受到学术界的青睐。虽然 5-HMF 在水中容易进一步水解生成甲酸和乙酰丙酸^[5], 造成 5-HMF 产率相对较低, 但是由于水具有成本低廉、环境友好等独特优点, 因此仍有许多学者继续从事此方面的研究^[6~8]。此外, 还有研究人员对离子液体作为反应溶剂制备 5-HMF 进行了有益的尝试, 并取得了较理想的结果^[9]。然而, 由于离子液体的价格昂贵, 所以在

收稿日期: 2010-12-16

修回日期: 2011-01-14

作者简介: 李秉正(1982-), 男, 助理研究员, 主要从事生物基材料与生物基化学品研究。

* 广西自然科学基金项目(编号: 桂科自 0991006Z)、广西科学院基金项目(编号: 08YJ16SW01, 10YJ25SW03)资助。

工业化生产中并不适用。与单相法相比,双相法制备 5-HMF 是在近十几年来才逐渐受到重视,并得到了较快的发展^[1,10,11]。双相法的特点是在反应过程中,产生的 5-HMF 能够及时地被萃取到与水不互溶的有机溶剂(如甲基异丁基酮)中,以避免 5-HMF 被进一步水解,从而使产率提高。然而 5-HMF 在萃取剂中的溶解度较低,因此需要大量的有机溶剂作为萃取剂,生产效率受到了较大的限制。

近年来,一些学者开始将目光转向丙酮这一低沸点的有机溶剂,将其用作反应溶剂来制备 5-HMF^[12,13]。由于果糖在丙酮中的溶解度较小,需要在丙酮中加入一定比例的水,以提高反应溶剂中的果糖浓度。与丙酮相比,乙醇不仅对果糖的溶解性更高,而且同样具有沸点较低、易于与产物分离等优点,同时,乙醇还可以由生物质原料制得,更为环境友好,因此可望成为比较理想的反应溶剂。然而,到目前为止乙醇作为反应溶剂制备 5-HMF 还未见报道。本文对以镧盐为催化剂,果糖为原料制备 5-HMF,比较不同反应溶剂中 5-HMF 产率,然后在乙醇这一反应溶剂中,初步考察镧盐的种类、浓度以及反应温度对 5-HMF 产率的影响。

1 试验材料与方法

1.1 材料与设备

果糖(纯度 99%)购自上海生工生物工程有限公司, HMF 标准品(纯度 99%)购自 Aldrich 公司。所用 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙醇、二甲基亚砷均为分析纯,水为高纯水。

主要仪器设备有:WHF-0.25 型高压釜(威海自控反应釜有限公司出品)和 U3000 型高效液相色谱仪(美国戴安公司出品)。

1.2 5-HMF 的制备

果糖催化脱水制备 5-HMF 的反应在 250 ml 高压釜中进行。将催化剂、200 ml 反应溶剂及 6 g 果糖加入高压釜,当温度升至反应温度时开始计时,反应全过程保持搅拌(200 rpm)。反应一定时间后,将产物取出在冰水中迅速冷却,然后保存于 4 °C 冰箱中。

1.3 5-HMF 产率的确定

采用高效液相色谱(HPLC)外标法对产物中的 5-HMF 含量进行定量分析,计算 5-HMF 产率。HPLC 分析条件如下:检测器为紫外检测器,检测波长 280 nm;色谱柱为 Dionex C₁₈ 柱(4.6×250 mm);柱温 35 °C,流动相为甲醇/水(15/85, V/V),流速 0.7 ml/min;进样量 20 μl

5-HMF 产率的计算公式^[14]如下: $Y(\%) = (C_i - C_0)/C'_0$ 。式中, Y 为 5-HMF 产率(%), C_i (5-HMF) 为 i 时刻产物中 5-HMF 的浓度(mol/L), C_0 为 5-HMF 的初始浓度(mol/L), C'_0 为果糖的初始浓度(mol/L)。

— C_0)/ C'_0 。式中, Y 为 5-HMF 产率(%), C_i (5-HMF) 为 i 时刻产物中 5-HMF 的浓度(mol/L), C_0 为 5-HMF 的初始浓度(mol/L), C'_0 为果糖的初始浓度(mol/L)。

2 结果与分析

2.1 不同反应溶剂的比较

在以氯化镧(5 mM)为催化剂,反应温度 120 °C 条件下,将乙醇与目前研究中常用的反应溶剂:水和 DMSO 进行比较。从表 1 中可以看出,乙醇作为反应溶剂时,5-HMF 产率远高于以水作为反应溶剂。反应 90 min,乙醇作为反应溶剂时产率可达 32.6%,而水作为反应溶剂时产率仅为 0.7%。然而与二甲基亚砷(64.3%)相比,乙醇作为反应溶剂时 5-HMF 的产率仍较低。

表 1 不同反应溶剂中 5-HMF 产率

Table 1 Yield of 5-HMF in different solvents

反应溶剂 Solvent	产率 Yield(%)		
	30 min	60 min	90 min
水 Water	0.2	0.4	0.7
乙醇 Ethanol	25.0	30.2	32.6
DMSO	52.0	64.4	64.3

2.2 镧盐种类对 5-HMF 产率的影响

从表 2 中可以看出,在乙醇为溶剂,镧盐浓度 5 mM,反应温度 120 °C 条件,当反应体系中不含有催化剂时,5-HMF 的产率极低,90 min 时仅为 0.7%;当采用硝酸镧作为催化剂时有所提高,90 min 时 5-HMF 产率达到 3.2%;氯化镧作为催化剂时 5-HMF 的产率大大提高,90 min 时 5-HMF 产率达到 32.6%。

表 2 镧盐种类对 5-HMF 产率的影响

Table 2 Yield of 5-HMF catalyzed by different lanthanum salts

催化剂 Catalyst	产率 Yield(%)		
	30 min	60 min	90 min
无 None	0.2	0.4	0.7
硝酸镧 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	1.3	2.4	3.2
氯化镧 LaCl_3	25.0	30.2	32.6

Seri 等研究表明,在水和 DMSO 作为反应溶剂时,镧系元素离子对制备 5-HMF 均有较好的催化活性^[4,15]。本研究在乙醇作为反应溶剂时,以氯化镧作为催化剂的 5-HMF 产率较高,说明氯化镧在乙醇中具有较好的催化活性;然而以硝酸镧作为催化剂时,催化活性却远低于氯化镧,原因可能是镧盐中的阴离子对催化效果也具有重要的影响,需通过进一步研究

方可证实。

2.3 催化剂浓度对 5-HMF 产率的影响

在乙醇为溶剂,反应温度 120℃ 条件下,以氯化镧为催化剂,考察催化剂浓度对 5-HMF 产率的影响,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,氯化镧的浓度对 5-HMF 的最大产率影响较小,氯化镧浓度分别为 2.5 mM、5 mM 和 10 mM 时,5-HMF 的最大产率分别为 32.1 % (120 min)、32.6 % (90 min) 和 33.8 % (60 min),相差很小。

然而,氯化镧的浓度对生成 5-HMF 的速率影响较大,氯化镧的浓度越大,5-HMF 的生成速率越快,当氯化镧浓度为 10 mM 时,反应 30 min 后 5-HMF 产率即可达到 31.1 %,比较而言,当浓度为 5 mM 和 2.5 mM 时产率较小,分别为 25.0 % 和 18.6 %。

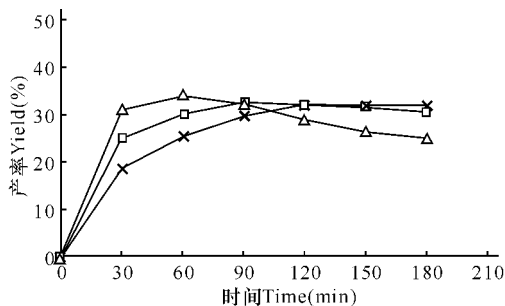


图 1 催化剂浓度对 5-HMF 产率的影响

Fig. 1 Effect of catalyst concentration on the yield of 5-HMF

—x—: 2.5 mM; —□—: 5 mM; —△—: 10 mM.

2.4 反应温度对 5-HMF 产率的影响

图 2 为反应温度对 5-HMF 产率的影响。从图 2 中可以看出,在乙醇为溶剂,氯化镧浓度为 5 mM 的反应条件下,随着反应温度的提高,果糖转化为 5-HMF 的速率增大,同时 5-HMF 的产率也明显提高。当反应温度为 100℃ 时,反应 240 min 产率仅为 20.2%,而且此后产率提高的幅度趋缓,当反应温度为 120℃ 时,5-HMF 产率在反应 90 min 达到最大,为 32.6%,当温度提高至 140℃ 时,反应 20 min 产率即可达到 41.6%。然而,反应温度为 140℃ 时,5-HMF 产率达到最大值后迅速减小,从 30 min 到 60 min 的 30 min 内,产率从 41.6% 减小到 35.5%,减小了 6.1%;而反应温度为 120℃ 时,5-HMF 产率达到最大值后减小速度则较慢,从 90 min 到 120 min 的 30 min 内,产率从 32.6% 减小到 32.0%,只减小了 0.6%。这说明提高反应温度不仅能增大果糖转化为 5-HMF 的速率,也能增大副反应即 5-HMF 转化为其他产物的速率。Qi 等在丙酮作为反应溶剂制备 5-HMF 的研究中也发现类似的规律,原因是 5-HMF 迅速转化为乙酰丙酸^[13]。

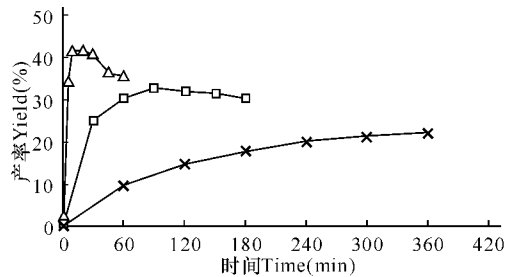


图 2 反应温度对 5-HMF 产率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the yield of 5-HMF

—x—: 100℃; —□—: 120℃; —△—: 140℃.

3 结论

以乙醇为反应溶剂,镧盐为催化剂催化果糖制备 5-羟甲基糠醛(5-HMF)的研究结果显示,乙醇作为反应溶剂的 5-HMF 产率,比以水作为反应溶剂时的 5-HMF 产率更高;镧盐的种类对 5-HMF 产率影响较大,氯化镧作为催化剂反应 90 min 时产率达到 32.6%,催化活性远高于硝酸镧;提高催化剂浓度可以增大 5-HMF 的生成速率,但是对 5-HMF 的最大产率影响较小;提高反应温度不仅可以增大 5-HMF 的生成速率,同时也可以明显提高产率,当反应温度为 140℃ 时,反应 20 min 产率即可达到 41.6%。

参考文献:

- [1] Román-leshkov Y, Barrett C J, Liu Z Y, et al. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates [J]. Nature, 2007(447): 982-985.
- [2] Kunz M. 5-Hydroxymethylfurfural—a possible basic chemical for industrial intermediates [J]. Studies in Plant Science, 1993(3): 149-160.
- [3] Musau R M, Munavu R M. The preparation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) from D-fructose in the presence of DMSO [J]. Biomass, 1987(13): 67-74.
- [4] Seri K, Inoue Y, Ishida H. Highly efficient catalytic activity of lanthanide (III) ions for conversion of saccharides to 5-hydroxymethyl-2-furfural in organic solvents [M]. Chemistry Letters, 2000: 22-23.
- [5] Chen J, Kuster BFM, van der Wiele K. Preparation of 5-hydroxymethylfurfural via fructose acetonides in ethylene glycol dimethyl ether. Biomass and Bioenergy [J]. 1991, 1(4): 217-223.
- [6] Moreau C, Durand R, Pourcheron C, et al. Preparation of 5-hydroxymethylfurfural from fructose and precursors over H-form zeolites [J]. Industrial Crops and Products, 1994(3): 85-90.
- [7] Benvenuti F, Carlini C, Patrono P, et al. Heterogeneous zirconium and titanium catalysts for the selective synthesis of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde from carbohydrates [J]. Applied Catalysis A: General, 2000(193): 147-153.

(下转第 168 页 Continue on page 168)

单位甘露醇转化率最高的。

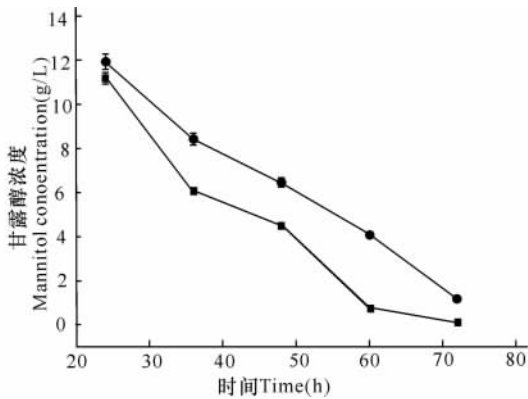


图1 实验组3和实验组8甘露醇浓度变化曲线

Fig. 1 Variation curves of mannitol concentrations in test 3 and test 8

■: 实验3; ●: 实验8。 ■: Test 3; ●: Test 8.

3 结论

毕赤酵母在 250ml 三角瓶中发酵甘露醇产生乙醇的最适培养基组成为: 甘露醇 20g/L, 酵母浸粉 0.3g/L, 麦芽浸粉 0.3g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 5g/L, KH_2PO_4 2g/L, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.4g/L。

毕赤酵母在 250ml 三角瓶中发酵甘露醇产生乙醇的发酵过程中, 发酵液体积对乙醇产量影响程度最大。当显著性水平为 0.05 时, 发酵液体积对乙醇产量的影响显著, 而初始 pH 值、摇床转速及温度对乙醇产量无显著影响。最优发酵条件为温度 32℃, 摇床转速 150rpm, 初始 pH 值 4.5, 发酵液体积 150 ml。在最优发酵条件下, 乙醇最大产量为 0.45g ethanol/g mannitol。

参考文献:

[1] 陆振冈, 吴金冽. 台湾海洋生物科技的发展与人才培养

[C]. 海洋教育国际研讨会论文集, 基隆: 台湾海洋大学, 2009.

[2] Rojan P, John G S, Anisha K, et al. Micro and macro algal biomass: A renewable source for bioethanol [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102 (1): 186-193.

[3] 黄知清, 严兴洪. 海藻研究开发的发展概述[J]. *海洋技术*, 2002, 21(3): 22-25.

[4] Horn S J. Bioenergy from brown seaweeds[D]. Trondheim: Norwegian University of Science and Technology NTNU, 2000.

[5] Van Dijken J P, Scheffers W A. Redox balances in metabolism of sugar by yeasts[J]. *FEMS Microbiol Rev*, 1986, 32: 199-224.

[6] Quain D E, Boulton C A. Growth and metabolism of mannitol by strains of *S. cerevisiae* [J]. *J Gen Microbiol*, 1987, 133: 1675-1684.

[7] Okamoto T, Taguchi H, Nakamura K, et al. *Zymobacter palmae* gen nov, sp nov, a new ethanol-fermenting peritrichous bacterium isolated from palm sap[J]. *Arch Microbiol*, 1993, 160(5): 333-337.

[8] Miller M W, Barker E R. *Pichia angophorae*, sp. n. from the exudate of an Australian red gum tree[J]. *Antonie Van Leeuwenhoek*, 1968, 34(2): 183-187.

[9] Horn S J, Aasen I M, Ostgaard K. Ethanol production from seaweed extract[J]. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 2000, 25(5): 249-254.

[10] 李自达, 申乃坤, 赖钧灼, 等. 基于 96 孔板与拉曼光谱的发酵乙醇高通量快速检测[J]. *分析化学*, 2010, 38(9): 1267-1271.

[11] 杨晓东, 崔勤敏, 朱妙琴, 等. 发酵虫草菌粉中甘露醇含量的比色法测定[J]. *中国现代应用药学杂志*, 2006, 23(6): 504-506.

(责任编辑: 陈小玲 邓大玉)

(上接第 160 页 Continue from page 160)

[8] Carlini C, Patrono P, Calletti A M R, et al. Heterogeneous catalysts based on vanadyl phosphate for fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2004(275): 111-118.

[9] Moreau C, Finiels A, Vanoye L. Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006(253): 165-169.

[10] Moreau C, Durand R, Razigade S, et al. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural over H-mordenites [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996(145): 211-224.

[11] Román-leshkov Y, Chheda J N, Dumesic J A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose [J]. *Science*, 2006 (312):

1933-1937.

[12] Bicker M, Hirth J, Vogel H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone [J]. *Green Chemistry*, 2003(5): 280-284.

[13] 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): 799-805.

[14] Bricker M, Kaiser D, Vogel O H. Dehydration of D-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2005 (36): 118-126.

[15] Seri K, Inoue Y, Ishida H. Catalytic activity of lanthanide (III) ions for the dehydration of hexose to 5-Hydroxymethyl-2-furaldehyde in water [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2001(74): 1145-1150.

(责任编辑: 邓大玉)