



请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

球磨法合成钒基催化剂及其催化生物质制备甲酸

覃潇雅,李佳璐,丁永祯,申锋

引用本文:

覃潇雅,李佳璐,丁永祯,等. 球磨法合成钒基催化剂及其催化生物质制备甲酸[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(1): 211-218.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0863

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

MgFe类水滑石法强化混凝深度处理猪场尾水及混凝污泥特性研究

黄芷嫣, 胡志霖, 廖子聪, 刘娟, 崔理华, 黄柱坚 农业环境科学学报. 2017, 36(11): 2332-2342 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0563

利用SPORL法对玉米秸秆预处理最优条件的筛选

姚颜莹, 吴景贵, 李建明, 赵欣宇, 王彩云 农业环境科学学报. 2018, 37(5): 1009-1015 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1194

TiO2和ZnO光催化降解敌百虫的影响因素研究

李雪银,朱丽珺,张海洋,石燕军,陈燕 农业环境科学学报.2015(10):1873-1879 https://doi.org/10.11654/jaes.2015.10.006

CO2-N2气氛下热解工艺对稻秆生物炭吸附Cd²⁺的影响

周红卫,陈振焱,胡超,张亚平,顾东清 农业环境科学学报. 2020, 39(7): 1605-1612 https://doi.org/10.11654/jaes.2019-1406

改性烟末生物质吸附剂对水中NO-3的吸附特性与机理

康四军,杨金辉,杨斌,谢水波,王劲松,黎传书 农业环境科学学报.2018,37(9):2014-2020 https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0035



关注微信公众号,获得更多资讯信息

覃潇雅,李佳璐,丁永祯,等. 球磨法合成钒基催化剂及其催化生物质制备甲酸[J]. 农业环境科学学报, 2021, 40(1): 211-218. QIN Xiao-ya, LI Jia-lu, DING Yong-zhen, et al. Synthesis of V/ZSM-5 by ball milling for catalytic conversion of biomass to formic acid[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2021, 40(1): 211-218.



球磨法合成钒基催化剂及其催化生物质制备甲酸

覃潇雅,李佳璐,丁永祯*,申锋*

(农业农村部环境保护科研监测所,天津 300191)

摘 要:分别采用无溶剂机械球磨法和浸渍法合成了 V/ZSM-5 固体催化剂,通过 X 射线粉末衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、 X 射线光电子能谱分析(XPS)、N₂物理吸附和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等手段表征了催化剂的物相、表面形貌、V 的价态、 比表面积以及 V 的含量。结果表明,两种方法合成的催化剂中 V 元素的负载量接近(约为1.7%)。相比于传统浸渍法,本研究提 出的球磨法无需任何溶剂,时间短(1 h),其合成的催化剂颗粒较小,比表面积更大(367.0 m²·g⁻¹ vs 223.9 m²·g⁻¹),且球磨法得到的 催化剂 V 的价态较高,相同催化条件下球磨法合成的催化剂性能优于浸渍法合成的催化剂(45% vs 35%)。系统研究了不同实验 因素对催化反应的影响规律,在温度 180 ℃、水为溶剂、催化剂与底物质量比为1:2、氧气 3 MPa、反应时间 30 min时,葡萄糖转化 产甲酸的产率最高,达到45%。此外,在该球磨法合成的催化剂作用下,多种生物质基碳水化合物均能用来制备甲酸。本研究为 金属负载型催化剂的设计合成提供了另一种途径,简单、高效、易操作且环境友好,对于木质纤维素类农林废弃物向高附加值化 学品的转化具有重要意义。

关键词:生物质;生物能源;固体催化剂;废弃物资源化;碳水化合物

中图分类号:T035 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2021)01-0211-08 doi:10.11654/jaes.2020-0863

Synthesis of V/ZSM-5 by ball milling for catalytic conversion of biomass to formic acid

QIN Xiao-ya, LI Jia-lu, DING Yong-zhen*, SHEN Feng*

(Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China)

Abstract: V/ZSM-5 solid catalyst was prepared using the solvent-free mechanical ball milling method and the conventional impregnation method. X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N₂ physical adsorption, and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were used to characterize the catalyst. The results showed that the catalysts prepared using the two methods had similar V content (~1.7%). Compared to the traditional impregnation method, the ball milling process was solvent-free and needs less time (1 h). In addition, the particle size was smaller and had a larger specific area(367 m²· g⁻¹ vs 223.90 m² · g⁻¹), and the ball milling treatment results in a higher valence state of V leading to the better yield of the ball milled catalyst (45% vs 35%). The effect of different experimental factors on the catalytic reaction in water was studied systematically. Under the optimal conditions (180 °C; catalyst: substrate=1: 2; 3 MPa oxygen; 30 min), the yield of formic acid from glucose was up to 45%. In addition, various carbohydrates could be converted to formic acid with the prepared catalyst. This study provides an additional method for the synthesis of metal-supported catalysts which is simple, efficient, easy to operate, and environmentally friendly. It is of great significance for the conversion of lignocellulosic biomass to high value-added chemicals.

Keywords: biomass; bio-energy; solid catalyst; waste valorization; carbohydrates

收稿日期:2020-07-23 录用日期:2020-09-09

*通信作者:申锋 E-mail:shenfeng@caas.cn; 丁永祯 E-mail:dingyongzhen@caas.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(21706139)

作者简介:覃潇雅(1997—),女,广西河池人,硕士研究生,研究方向为生物质资源化利用。E-mail:390127472@qq.com

Project supported : The National Natural Science Foundation of China (21706139)

甲酸作为一种小分子有机酸,广泛应用于化工、 纺织品、医药、橡胶等领域^[1-4]。此外,甲酸可以在Cr、 Co、Ni、Cu等催化剂作用下进一步分解为氢气^[5],是氢 能源的重要载体,最高容量可达53.4 g·L^{-1[6]},达到美 国能源部设立的氢载体条件(40 g·L⁻¹)。氢能是除核 能之外发热值最高的二次能源,其燃烧的最终产物是 水,是一种公认的极具应用前景的绿色清洁能源。因 此,催化转化生物质基碳水化合物产甲酸,不仅能够 实现可再生农林废弃物资源向高附加值化学品的有 效转化,而且对于氢能的生产储存也具有十分重要的 意义。

目前,均相类催化剂如FeCl₃、VOSO₄和金属卟啉 等[7-9],常用来催化转化碳水化合物产甲酸。例如,在 1.65 MPa O2氛围下, Fe2(SO4)3催化葡萄糖转化为甲 酸的产率为39.7%^[10]。此外,含V氧化物具有较强的 氧化能力,对甲酸具有较高的选择性,能将葡萄糖高 效催化转化为甲酸。例如, Wang 等^[11]制备了 NaVO₃ 催化剂,其在较温和的水热条件下催化葡萄糖转化为 甲酸产率为42.8%。研究发现,相比于其他金属,V具 有更高的催化活性转化葡萄糖。因此,目前的均相催 化剂大部分都含有 V,如 H5PV2Mo10O40 和 K5V3W3O19 等。大部分均相催化剂转化葡萄糖制甲酸的产率为 40%~70%。均相催化剂虽能有效转化碳水化合物产 甲酸,但存在无法回收利用、与产物难分离等不足。 因此,开发能与反应体系实现有效分离并且能够循环 使用的固体催化剂对于碳水化合物定向转化具有重 要意义。

浸渍法是目前制备金属负载型固体催化剂最常用的方法。例如,众多研究者使用浸渍法制备了 CeO2@ZSM-5、SiO2-FeO,/ZSM-5、Cu-Fe/ZSM-5、TiO2/ ZSM-5以及Ga/H-ZSM-5等固体催化剂^[12-16]。但是, 浸渍法制备过程需要大量溶剂,还需要加热除去溶 剂,合成时间相对较长。减少溶剂的使用,是绿色化 学十二条原则之一。本工作采用无溶剂机械球磨法 合成了V负载型固体催化剂,比较了传统浸渍法和无 溶剂球磨法制备的催化剂在物理化学结构以及催化 性能上的区别,系统研究了球磨法合成的固体催化剂 转化碳水化合物产甲酸情况。

1 材料与方法

1.1 材料

偏钒酸铵(NH4VO3),分子筛ZSM-5和木糖 (C5H10O5,99%)均购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;

农业环境科学学报 第40卷第1期

葡萄糖(C₆H₁₂O₆)、果糖(C₆H₁₂O₆,99%)和木聚糖 (C₅H₁₀O₅,95%)均购自上海麦克林生化科技有限公 司;纤维二糖(C₁₂H₂₂O₁₁,98%)和麦芽糖(C₁₂H₂₂O₁₁, 98%),均购自北京百灵威科技有限公司;微晶纤维素 (101QD)购自天津市雅博生物工程技术有限公司;蔗 糖(C₁₂H₂₂O₁₁)购自天津市江天化工技术有限公司;可 溶性淀粉[(C₆H₁₀O₅)_x]购自北京奇特新化工公司。所 有试剂均为分析纯,未进行前处理直接使用。

1.2 V-ZSM-5催化剂制备

称取 1.5 g ZSM-5 和 0.068 g NH4VO3 于球磨罐中 (不锈钢,50 mL)。同时放入 20 颗直径为5 mm 的不 锈钢球磨珠。将上述球磨罐固定在行星球磨机 (Retsch PM100)上,然后在 350 r・min⁻¹的转速下球磨 1 h。随后,将上述所得的混合物转移至坩埚中,在 500 ℃空气氛围下煅烧 2 h(升温速率为 2 ℃・min⁻¹)。 最后用去离子水洗脱 3 次,80 ℃烘干 12 h,所得催化 剂命名为 V/ZSM-5(B)。

作为对照,同时采用传统浸渍法制备V/ZSM-5催 化剂。向盛有5mL去离子水的烧杯中加入0.068g固 体NH4VO3,然后在搅拌条件下将1.5gZSM-5加入到 上述溶液中,磁力搅拌4h。随后在85℃下加热搅拌 去除溶剂。将所得材料放入坩埚中,在500℃空气氛 围下煅烧2h(升温速率为2℃·min⁻¹)。最后用去离子 水洗脱3次,烘干。所得催化剂命名为V/ZSM-5(P)。

1.3 V-ZSM-5催化剂表征

采用美国 FEI 公司热场发射 QUANTA FEG 400 超高分辨率场发射扫描电镜(SEM)观察样品形貌; EDS能谱仪(美国EDAX公司GENESIS)对样品进行 元素含量测定,样品均匀分散在导电胶上,加速电压 20 kV。使用德国布鲁克 D8 Advance 的 X 射线粉末衍 射仪(XRD)对样品的晶相进行表征,测试条件是铜 靶,入射线波长0.154 18 nm,扫描电压40 kV,扫描电 流是40 mA,测试速度0.1 s·step⁻¹,扫描范围为5°~ 90°。使用型号为ASAP 2460的表面积和孔隙度测定 系统(美国麦克默瑞提克)测定样品的比表面积和孔 体积。使用美国赛默飞世尔科技公司ESCALAB 250Xi X 射线光电子能谱仪(XPS)表征元素存在形 式,测试条件为单色 Al Ka(hv=1 486.6 eV),功率150 W,500 µm 束斑,结合能以 C1s 284.8 来校准。电感耦 合等离子体质谱(ICP-MS)所用设备为 Agilent 7700 ce,粉末样品碱溶后,定容至100 mL后测试。

1.4 催化反应及产物分析

以葡萄糖为例,典型的催化反应如下:将0.1g葡

萄糖、5 mL去离子水和0.05 g V/ZSM-5催化剂置于 50 mL不锈钢高压釜反应器中。反应釜充满氧气(3 MPa),然后在不同设定温度下(160~180℃)反应一定 时间(10~50 min)。反应结束后,用冷水快速冷却反 应釜,待冷却至室温后取上清液过滤,滤液中的成分 用超高效液相色谱(Waters Acquity UPLC H-Class)测 定。以流速为0.5 mL·min⁻¹的稀硫酸水溶液(5 mmol· L⁻¹)为流动相,采用示差检测器(RI)和Shodex SH1011 糖柱进行分析,柱温为50℃,RI检测器温度为35℃。 葡萄糖转化率、甲酸产率用下列方程式计算:

葡萄糖转化率(%)=

葡萄糖初始摩尔量 - 葡萄糖剩余摩尔量 葡萄糖初始摩尔量 甲酸产率(%)=生成甲酸的碳摩尔量 底物的碳总摩尔量

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

无溶剂球磨法和传统浸渍法制备的V/ZSM-5催 化剂物理形貌及表面V元素分布情况如图1所示。 从V元素的面扫描结果来看,两种方法合成的催化剂 V元素都均匀分布在载体表面(图1c和图1d)。但是 球磨法合成的催化剂(图1b)颗粒尺寸明显小于浸渍 法制备的催化剂(图1a)。这主要是由于球磨提供高 能机械作用力,起到粉碎ZSM-5载体的作用。催化 剂的颗粒尺寸越小,比表面积越大,暴露的催化位点 也会更多。因此,相比于浸渍法,球磨法合成的V负 载ZSM-5催化剂的活性可能更高。为进一步探究球 磨法合成的催化剂上的V是否存在于孔道内,进行了 催化剂孔径测定。结果发现,单独球磨ZSM-5载体1 h并煅烧后的材料,其平均孔径为2.62 nm;而加入V 的前驱体同ZSM-5共球磨1h并煅烧后得到的材料, 其平均孔径下降为2.12 nm。因此推测, 球磨过程中 部分V也进入到了孔道中,造成了孔径的减小^{117]}。

为考察传统浸渍法和本研究提出的球磨法合成 的负载 V 催化剂孔隙结构特征,对制备的样品进行了 №2吸附脱附表征。从图 2 可以看出,在相对压力 0.4< *P/P*⁰<0.9时,3个样品都存在回滞环,均为典型的 IV 型 回滞环吸附等温曲线,表明 3 个样品中都存在介孔结 构。由表1可知,ZSM-5母体材料本身具有多孔结 构,其比表面积和孔容分别为 327.90 m²·g⁻¹和 0.19 cm³·g⁻¹。其中微孔为主,占比表面积的 91.7%。采用 浸渍法负载金属 V 以后,总比表面积和孔容均有所下



a、b为扫描电镜图,c、d为V元素 Mapping图 a,b are SEM images, and c,d are SEM-Mapping images 图 1 浸渍法和球磨法合成的催化剂扫描电镜图及

V 元素 Mapping 图





图2 催化剂的氮气吸附/脱附等温线



表1 催化剂的孔隙结构特征



催化剂 Catalysts	比表面积 Specific surface area/ (m ² ·g ⁻¹)	微孔面积 Micropore area/ (m ² ·g ⁻¹)	总孔容 Total pore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)	微孔孔容 Micropore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)
ZSM-5	327.90	300.80	0.19	0.13
V/ZSM-5(P)	223.90	193.20	0.15	0.08
V/ZSM-5(B)	367.0	344.10	0.20	0.15

降,分别为223.90 m²·g⁻¹和0.15 cm³·g⁻¹。这可能是由 于浸渍法合成的催化剂,其金属氧化物负载在ZSM-5 表面,堵塞了部分孔隙。但是,球磨法合成的催化剂 V/ZSM-5(B)比表面积显著上升,由扫描电镜图片可 以看出,球磨法合成的催化剂颗粒大小显著降低,这 可能是导致其比表面积增大的主要原因。但通过浸 渍法和球磨法合成的V负载ZSM-5催化剂主要都是 微孔结构。

ZSM-5和不同方法合成的V/ZSM-5催化剂的X 射线粉末衍射(XRD)结构如图3所示。未改性的原 始 ZSM-5 在 2θ 表现为 7.86°、8.78°、23.18°、23.90°、 24.40°,分别对应于ZSM-5的(011)(020)(051)(511) (313)晶面峰[18]。其晶体结构与文献报道的一致。通 过浸渍法和球磨法合成的V改性沸石V/ZSM-5催化 剂,其XRD图谱与母体ZSM-5基本一致(图3),所有 样品都具有典型 ZSM-5分子筛的 MFI 结构,表明 ZSM-5负载金属V后没有导致ZSM-5的晶格发生变 化。与ZSM-5和V/ZSM-5(P)相比, V/ZSM-5(B)的 衍射峰强度明显降低,这是由于金属V掺杂到ZSM-5 中,ZSM-5的晶胞参数发生改变,有序度下降导致的。 此外,XRD图谱中并未出现金属V的特征衍射峰,可 能是因为金属V高度分散在ZSM-5表面,难以检测。 此外,采用ICP对合成的催化剂V含量进行了测定, 结果表明 V/ZSM-5(P)和 V/ZSM-5(B)中 V含量分别 为1.63%和1.69%。较低的含量也是其XRD图谱未 出现金属V特征衍射峰的可能原因,这在其他文献中 也有报道[19]。

为进一步明确球磨法合成的固体催化剂 V/ZSM-5(B)上金属 V 的价态存在形式,以及不同合成方法对 价态分布的影响,对其进行了 X 射线光电子能谱分析 (XPS)测试表征。由图 4 可知,两种方法合成的催化 剂 V 均有两个轨道峰,分别位于~518 eV 和~525 eV 附 近。根据文献报道,电子结合能位于~518.1 eV 处的





农业环境科学学报 第40卷第1期

信号峰属于 V⁵⁺的特征谱带,~517 eV 处 V 的信号峰归 属于 V⁴⁺的特征谱带^[20]。通过分析计算得到催化剂样 品中均含有 V⁵⁺和 V⁴⁺两种价态的 V。对 XPS 进行了分 峰拟合,对其面积进行计算得知,V/ZSM-5(B)催化剂 中 V⁵⁺占 62.4%, V⁴⁺占 37.6%, 而浸渍法得到的催化剂 V/ZSM-5(P)中 V⁵⁺占 51.1%, V⁴⁺占 48.9%。因此, 球磨 处理过程中提供的机械能(摩擦力、剪切力等)有助于 高价态 V 的形成。根据葡萄糖氧化机理^[21], 在反应过 程中, V⁵⁺将葡萄糖氧化为甲酸,自身被还原为 V⁴⁺价, 然后在氧气的作用下, V⁴⁺会被重新氧化为高价态 V⁵⁺,持续促进葡萄糖催化转化为甲酸。

2.2 合成方法及条件对V负载催化剂催化性能影响

从图5可以看出,在相同的条件下,不同催化剂 转化葡萄糖产甲酸的性能差别较大。在没有金属 V 负载的情况下,ZSM-5由于没有氧化催化位点,基本 上没有催化活性,几乎没有甲酸生成(产率为2%)。 而采用传统浸渍法合成的金属 V 负载催化剂[V/ZSM-5(P)]催化葡萄糖时,甲酸产率达到35%。在同样的 催化条件下,机械球磨法合成的金属 V 负载催化剂 [V/ZSM-5(B)]转化葡萄糖产甲酸的产率增加到45%。 由于 ICP 测定结果表明 V/ZSM-5(P)和 V/ZSM-5(B) 金属 V 含量基本相同,因此,球磨法合成的催化剂性



图 4 V/ZSM-5(B)和V/ZSM-5(P)的V2pXPS图谱 Figure 4 V2pXPS of the catalyst V/ZSM-5(B) and V/ZSM-5(P)



2021年1月

图 5 ZSM-5及不同方法合成的 V 改性催化剂性能比较

Figure 5 Catalytic performance of different catalysts

能优于传统浸渍法合成的催化剂主要原因是 V/ZSM-5(B)颗粒尺寸更小,比表面积更大,暴露出的催化位 点更多。机械球磨法合成的金属 V 负载催化剂不仅 在催化性能上有优势,其相对于浸渍法在工艺上也更 绿色环保(无溶剂)、更快速。

球磨时间(0.5、1、2、4h)以及不同V负载量(0%、 1%、2%、5%、10%)对催化性能的影响如图6所示。 球磨时间较短时(0.5h),其合成的催化剂性能相对较 差,甲酸产率为41.0%。当球磨时间延长至1h后,甲 酸的产率增加到46%,继续延长球磨时间,其合成的 催化剂性能并没有随之提升。该结果说明球磨时间 太短难以将金属均匀地稳定负载在ZSM-5上,而球 磨1h即能高效负载金属氧化物,且整个过程无需任 何溶剂,绿色友好。不同V负载量的催化结果如图6(b) 所示。当V的负载量为0%时,甲酸的产率极低,说明 载体本身不具有催化活性。当负载1%的V时,甲酸 产率迅速增加。V含量为2%时,甲酸产率可以达到 45.3%。继续增加V的负载量,葡萄糖的转化率和甲 酸产率没有明显的增加。为了节约成本,故选择V的 最佳含量为2%。

2.3 底物浓度对甲酸产率的影响

系统研究了催化体系(底物浓度、催化剂用量、气 体氛围等)对V/ZSM-5(B)转化葡萄糖的影响。首先 研究了葡萄糖初始浓度对V/ZSM-5(B)催化剂在水 相中催化葡萄糖转化为甲酸的影响,结果如图7所 示。从图中可知,不同初始浓度下葡萄糖的转化率均 较高,几平转化完全(96%~98%),表明了该水热催化 体系下葡萄糖比较容易转化。甲酸的产率随着葡萄 糖浓度的增加有逐渐下降的趋势。当底物浓度为1% 或2%时,甲酸产率最高,为45%。结果表明,底物浓 度较低时,催化剂有足够的催化位点转化葡萄糖。随 着底物浓度进一步增加到10%,催化剂能提供的催化 位点有限,导致甲酸产率有所下降,但仍能达到35%。 这对催化葡萄糖转化为甲酸的实际应用具有重要意 义,一次转化的碳水化合物越多,成本越低。此外,从 图中可以看出,葡萄糖的转化率远大于甲酸的产率, 这主要是由于同时生成了大量的副产物CO₂。

2.4 催化剂用量对甲酸产率的影响

催化剂的用量对催化反应有着重要的影响,需要 适量才能发挥最大的催化效率。因此本研究考察不 同 V/ZSM-5(B)用量对葡萄糖产甲酸的影响,结果如 图 8 所示。从图中可以看出,葡萄糖的转化率随着催 化剂用量的增加逐渐上升,当该体系下 V/ZSM-5(B) 用量为12.5 mg时,葡萄糖转化率为90%,甲酸产率为 30%。随着催化剂用量增加至 25 mg,葡萄糖转化率

10



反应条件:0.1g葡萄糖,0.05g催化剂,5mL去离子水,180℃,3MPa O₂,30min Condition:0.1gglucose,0.05gcatalyst,5mL water,180℃,3MPa O₂,30min

图6 球磨时间及V负载量对催化性能的影响

Figure 6 Effect of ball milling time and V dosage on the yield of formic acid

农业环境科学学报 第40卷第1期





增加到95%,甲酸产率也增至35%。当催化剂用量为 50 mg时,甲酸产率达到最大值(45%)。催化剂量继 续增加时,甲酸产率有所下降。这可能是由于催化剂 用量过多时,催化剂容易发生团聚现象,导致该催化 剂的催化活性略有下降^[22]。

2.5 气体氛围及压强对葡萄糖转化产甲酸性能的影响

葡萄糖催化转化为甲酸是一个氧化的过程,因此,气体氛围及压强对反应影响较大。研究考察了不同氧气压强下对 V/ZSM-5(B)催化葡萄糖转化为甲酸的影响,结果如图9所示。结果表明,在常压空气氛围下(0 MPa O₂)进行催化反应,葡萄糖转化率较低,几乎不产生甲酸(2%)。当反应气氛为1 MPa O₂时,葡萄糖转化率增加,甲酸产率也迅速提高。随着反应氧气压强继续增加到2 MPa,葡萄糖转化率和甲









酸产率明显增高,达到最大值。当葡萄糖作为底物在 适宜的温度下反应生成甲酸时,较高的氧气压强(≥2 MPa)有利于葡萄糖转化率的提高^[23]。在3 MPa O2下 进行催化反应,葡萄糖转化率和甲酸产率相比于2 MPa条件下几乎无变化,说明2 MPa的氧气已足够该 反应的进行。



反应条件:0.05 g催化剂,0.1 g葡萄糖,5 mL去离子水,180 ℃,30 min, Condition:0.05 g catalyst,0.1 g glucose,5 mL water,180 ℃,30 min

图9 气体氛围及压强对甲酸产率的影响 Figure 9 Effect of gas atmosphere on formic acid yield

2.6 催化剂循环使用性能

与均相催化剂相比,固体催化剂的优势之一是其 可循环使用。本工作中球磨法合成的 V/ZSM-5(B) 循环使用性能如图 10 所示。在 180 ℃下,反应 30 min,进行了 4次循环实验。反应结束后,用过滤法从 反应混合物中分离出固体 V/ZSM-5催化剂,并用去 离子水多次冲洗。在真空烘箱中于 80 ℃干燥 12 h 后,在相同的反应条件下,进行下一次循环实验。 V/ ZSM-5(B)催化剂第 1次使用时其催化葡萄糖产甲酸 的产率为 45.0%,第 2次使用时甲酸的产率几乎没变 (43.6%),经过 4次循环使用后,甲酸收率仍能达到 38.5%。该实验结果表明,球磨法合成的 V/ZSM-5 (B)催化剂在葡萄糖制甲酸的催化氧化反应体系中 具有较高的活性和稳定性。

2.7 V/ZSM-5(B)催化剂转化不同碳水化合物产甲酸 性能

除葡萄糖以外,还使用其他碳水化合物,包括单糖(如木糖、果糖)、二糖(如蔗糖、麦芽糖和纤维二糖)和多糖(如纤维素和淀粉)作为生产甲酸的生物质原料,以考察该催化剂广泛的适用范围,结果如图11所示。 几乎所有单糖(木糖和果糖)都能被V/ZSM-5(B)高效转化,甲酸产率分别为49%和46%。二糖类碳水化



2021年1月

合物如蔗糖、麦芽糖和纤维二糖也能高效转化为甲酸,产率分别为42%、40%和39%。淀粉和纤维素属于高分子聚合物,聚合度较高,相对难以转化。在本研究中,将淀粉转化的反应时间从单糖和二糖的30min延长至60min,甲酸的产率也能达到38%。而纤维素结构稳定,结晶度更高,在水相中极难转化。本研究首先利用机械球磨法对纤维素进行了预处理,并延长催化反应时间到8h,甲酸的产率为19%。以上结果表明,甲酸的产量随着底物结构复杂性的增加而降低,单糖和双糖类碳水化合物比较容易转化为甲酸,聚合度和结晶度较高的纤维素则较难转化。 但总体而言,本研究合成的V/ZSM-5(B)催化剂适用于多种碳水化合物选择性转化为甲酸。



Figure 11 Catalytic conversion of different carbohydrates to formic acid with V/ZSM-5(B)

3 结论

(1)采用无溶剂机械球磨法成功将金属V负载在 ZSM-5分子筛上,制备出新型固体催化剂V/ZSM-5(B)。 相比于传统浸渍法,避免了溶剂的使用,制备方法绿 色、高效。球磨法合成的催化剂颗粒尺寸更小,比表 面积更大,且金属V的价态更高,使得其催化活性进 一步提升。

(2)不同反应条件(底物浓度、催化剂量、气体氛 围等)均影响该催化剂转化葡萄糖产甲酸的效率。在 底物用量与催化剂用量比为2:1,氧气压强为3 MPa, 180℃下催化氧化反应30 min时,葡萄糖产甲酸的产 率最高(45%),达到目前固体催化剂的较高水平。

(3)同时, V/ZSM-5(B)催化剂还适用于多种生物 质基碳水化合物催化转化产甲酸, 展现出良好的催化 活性。

参考文献:

- Bulushev D A, Ross J R H. Towards sustainable production of formic acid[J]. Chem Sus Chem, 2018, 11(5):821-836.
- [2] Valentin F, Kozell V, Petrucci C, et al. Formic acid, a biomass-derived source of energy and hydrogen for biomass upgrading[J]. *Energy & En*vironmental Science, 2019, 12(9):2646-2664.
- [3] Choi M, Ahn C Y, Lee H, et al. Bi-modified Pt supported on carbon black as electro-oxidation catalyst for 300 W formic acid fuel cell stack
 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 253: 187–195.
- [4] Jiang M P, Wu H J, Li Z D, et al. Highly selective photoelectrochemical conversion of carbon dioxide to formic acid[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(1):82-87.
- [5] Doustkhah E, Hasani M, Ide Y, et al. Pd nanoalloys for H₂ generation from formic acid[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(1):22-43.
- [6] Wang C, Chen X, Qi M, et al. Room temperature, near-quantitative conversion of glucose into formic acid[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21 (22):6089-6096.
- [7] Zhang H D, Li N, Pan X J, et al. Direct transformation of cellulose to gluconic acid in a concentrated iron (III) chloride solution under mild conditions[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(5): 4066–4072.
- [8] 李宗祥.金属卟啉催化 0₂氧化纤维素制备甲酸和乙醇酸反应研究 [D].长沙:湖南大学, 2010. LI Zong-xiang. The research on metalloporphyrins catalyzed O₂ oxidation of cellulose to produce formic acid and glycolic acid[D]. Changsha:Hunan University, 2010.
- [9] 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[J]. 科学通报, 2015, 60(16):1434-1442. NIU Mu-ge, HOU Yu-cui, REN Shu-hang, et al. Catalytic oxidation of biomass to formic acid in aqueous solutions using vanadium-containing catalysts [J]. Chinese Science Bull, 2015, 60(16):1434-1442.

农业环境科学学报 第40卷第1期

- [10] Mcginnis G D, Prince S E, Biermann C J, et al. Wet oxidation of model carbohydrate compounds[J]. Carbohydrate Research, 1984, 128(1): 51–60.
- [11] Wang W H, Niu M G, Hou Y C, et al. Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to formic acid using molecular oxygen[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(5):2614–2618.
- [12] Dai Q G, Wang W, Wang X Y, et al. Sandwich-structured CeO₂@ZSM-5 hybrid composites for catalytic oxidation of 1, 2-dichloroethane: An integrated solution to coking and chlorine poisoning deactivation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203: 31-42.
- [13] Hu Q F, Huang X F, Cui Y, et al. High yield production of C₂-C₃ olefins and para-xylene from methanol using a SiO₂-coated FeO₃/ZSM-5 catalyst[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(46):28940–28944.
- [14] Oliveira T K R D, Rosset M, Perez-Lopez O W. Ethanol dehydration to diethyl ether over Cu-Fe/ZSM-5 catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 104:32-36.
- [15] Huang H B, Huang H L, Feng Q Y, et al. Catalytic oxidation of benzene over Mn modified TiO₂/ZSM-5 under vacuum UV irradiation[J]. *Applied Catalysis B*: Environmental, 2017, 203:870-878.
- [16] Schreiber M W, Plaisance C P, Baumgartl M, et al. Lewis-Bronsted acid pairs in Ga/H-ZSM-5 to catalyze dehydrogenation of light alkanes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(14): 4849-4859.
- [17] Xu Y Y, Wang Q H, Yoza B A, et al. Catalytic ozonation of recalcitrant organic chemicals in water using vanadium oxides loaded ZSM-

5 zeolites[J]. Frontiers in Chemistry, 2019, 7:384-390.

- [18] Zhao B, Liu X W, Zhou Z J, et al. Effect of molybdenum on mercury oxidized by V₂O₃-MoO₃/TiO₂ catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 253:508-517.
- [19] Taylor A, Sinclair H. On the determination of lattice parameters by the Debye-Scherrer method[J]. Proceedings of the Physical Society, 1945, 57(2):126-135.
- [20] 祝琳华, 贺召宏, 司甜, 等. 柱撑型钒基催化剂的制备及其丙烷氧 化脱氢催化性能[J]. 化工进展, 2019, 38(8): 3711-3719. ZHU Lin-hua, HE Zhao-hong, SI Tian, et al. Preparation of vanadia pillared catalysts and the catalytic performance in the oxidative dehydrogenation of propane to propylene[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(8): 3711-3719.
- [21] Albert J, Luders D, Bosmann A, et al. Spectroscopic and electrochemical characterization of heteropoly acids for their optimized application in selective biomass oxidation to formic acid[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(1):226-237.
- [22] 梁文珍, 王慧龙, 姜文凤. 太阳光下 TiO₂/SiO₂气凝胶复合光催化剂 光催化降解 2, 4-二硝基酚[J]. 环境科学学报, 2011, 31(6):1162-1167. LIANG Wen-zhen, WANG Hui-long, JIANG Wen-feng. Solar photocatalytic degradation of 2 4-dinitrophenol DNP using TiO₂/ SiO₂ aerogel composite photocatalysts[J]. Acta Scientia Circumstantiae, 2011, 31(6):1162-1167.
- [23] Li J, Ding D J, Deng L, et al. Catalytic air oxidation of biomass-derived carbohydrates to formic acid[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5 (7): 1313-1318.