

Au/C 催化剂的制备及其对木质素模型化合物的催化氧化研究

耿莉莉, 何伟, 魏婷, 周婷婷, 周瑞, 张宏喜*

昌吉学院化学与应用化学系, 昌吉 831100

摘要:以酸处理后的活性炭为载体, 采用浸渍法制备了活性炭负载的 Au 催化剂, 研究了该催化剂对木质素模型化合物 2-(2-甲氧基苯氧基)-1-苯基乙醇的催化氧化降解反应。结果表明, 以甲醇为溶剂, 氧气做氧化剂, 当反应温度为 150 °C, 反应压力为 1.0 MP 时, Au/C 催化剂能较好的降解木质素模型化合物, 转化率达到 88%, 所得主要产物为愈创木酚, 并给出了其可能的催化氧化机理。

关键词: Au/C 催化剂; 木质素模型化合物; 催化氧化

中图分类号: TQ351

文献标识码: A

DOI: 10. 16333/j. 1001-6880. 2017. 4. 012

Preparation and Catalytic Oxidation Performance of Au/C Catalyst for Lignin Model Compound

GENG Li-li, HE Wei, WEI Ting, ZHOU Ting-ting, ZHOU Rui, ZHANG Hong-xi*

Department of Chemistry and Applied Chemistry, Changji University, Changji 831100, China

Abstract: The activated carbon-supported Au catalyst was prepared by the impregnation method using acid-treated activated carbon as the support. The effects of this catalyst in the catalytic oxidative degradation of lignin model compound 2-(2-methoxyphenoxy)-1-phenyl ethanol were investigated. The results revealed that lignin model compound underwent catalytic oxidation to produce guaiacol as the primary product and its conversion yield could reach up to 88% at 150 °C and 1.0 MPa using methanol as solvent, oxygen as oxidant. A possible mechanism producing guaiacol was presented.

Key words: Au/C catalyst; lignin model compound; catalytic oxidation

木质素具有大量的苯环结构, 是潜在的制备芳烃化合物的可再生资源。对木质素进行选择性氧化可以增加木质素的官能团, 得到带有羰基或羧基等官能团的酚类化合物, 形成带芳环的醛、酮和酸等高附加值的芳香化合物^[1,2]。

典型的木质素催化氧化方法, 主要有硝基苯法^[3]和 Cu(II) 法^[4]。前者能得到约 35% 的芳香醛, 但会产生大量的剧毒性副产物苯胺, 且不易与产品分离; Cu(II) 是木质素生产芳香醛的工业催化剂, 但需要高温和强碱(2 mol/L 的 NaOH 溶液) 条件, 且 Cu(II) 在反应过程中较易流失(对水生物有较强毒性)、混在产物中不易分离。为解决上述问题, 近年来新型催化剂的研究报道层出不穷, 主要有过渡金属的有机配合物^[5-7]、负载型纳米贵金属^[8]、离子液体^[9]、介孔硅酸盐^[10]、有机催化剂^[11]、多金属氧酸

盐(POMs)^[12]等。另外, 电化学氧化^[13]和光催化氧化^[14]木质素等方法也有报道。

本文以酸化后的活性炭为载体制备了活性炭负载的 Au 催化剂, 初步研究了该催化剂对木质素模型化合物 2-(2-甲氧基苯氧基)-1-苯基乙醇的氧化降解效果, 并考察了温度和压力对产物的影响。最后给出了可能的催化氧化机理。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

所用木质素模型化合物的结构式如图 1 所示。木质素模型化合物根据组成结构的不同主要分为九

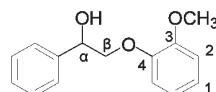


图 1 木质素模型化合物 2-(2-甲氧基苯氧基)-1-苯基乙醇
Fig. 1 Lignin model compound of 2-(2-methoxyphenoxy)-1-phenyl ethanol

收稿日期: 2016-11-07 接受日期: 2017-02-24

基金项目: 国家自然科学基金(21663002); 新疆维吾尔自治区高校科研计划(XJEDU2016S083); 昌吉学院科研基金(2014YJYB007)

* 通讯作者 Tel: 86-013899656705; E-mail: 1046962343@qq.com

大类,该木质素模型化合物为2-(2-甲氧基苯氧基)-1-苯基乙醇,是典型的 β -O-4型连接方式,属于木质素结构单体之间最主要的连接方式之一。

浓硝酸,乌鲁木齐天岳化学有限公司;聚乙烯醇,天津市盛奥化学试剂公司,实验试剂;氯金酸,上海展云化工有限公司,分析纯;硼氢化钠,成都市科龙化工试剂厂,分析纯;活性炭,市售。

1.1.2 仪器

HPLC 高效液相色谱:岛津高效液相色谱 LC-20A;带紫外可见检测器,254 nm;自动进样;流动相: $V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}}=7:3$;流速:1 mL/min;柱温:40 °C。

气相色谱-质谱联用(GC-MS):Agilent(安捷伦)7890A-5975C;色谱柱:HP-5MS 毛细管柱(30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m);升温程序:起始温度为50 °C,以5 °C/min的速率程序升温至300 °C,保持10 min;电离方式:EI;电离能量:70 eV;离子源发生器温度:230 °C;质量扫描范围:40 ~ 100 amu。

1.2 方法

1.2.1 催化剂的制备

1.2.1.1 活性炭的改性

将活性炭加入到5 mol/L硝酸中,水浴(90 °C)加热搅拌5~6 h。酸化后用蒸馏水洗涤多次至滤液的pH值为中性,将改性后的活性炭放入烘箱中,105 °C烘干备用。

1.2.1.2 Au/C 催化剂的制备

将0.04 g 聚乙烯醇溶于5 mL水中($w_{\text{Au}}:w_{\text{PVA}}=1.5:1$),与浓度为0.02 mol/L的氯金酸溶液(Au的负载量按1%计算)充分搅拌后混合超声,再按照负载量加入一定量的活性炭分散超声1 h。超声完毕后,在快速搅拌下,向混合溶液中缓慢滴加新配制的0.1 mol/L的硼氢化钠溶液至过量($n_{\text{Au}}:n_{\text{NaBH}_4}=1:8$),搅拌10 min,最后离心,用乙醇和蒸馏水洗涤至

中性,在烘干箱中干燥,备用。

1.2.2 Au/C 催化剂对木质素模型化合物的催化氧化

向反应釜中加入0.1250 g 木质素模型化合物及0.0125 g Au/C 催化剂,以25 mL 甲醇做溶剂,将反应釜密封。通入氧气进行气体置换两次后充入氧气至一定压力并启动搅拌装置,在某一温度和压力下,反应一定时间。待反应完成后,离心分离固体不溶物。利用高效液相色谱计算检测木质素模型化合物的转化率,以及降解后产物的产率。3,4,5-三甲氧基苯甲醛作为内标物。利用气质联用仪对木质素模型化合物降解后的产物进行定性分析。木质素模型化合物的转化率及产物产率的计算式分别如式(1)、式(2)所示。

转化率(%) =

$$\frac{\text{1-HPLC 检测到的剩余木质素模型化合物}}{\text{加入的木质素模型化合物}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{产物产率(}\%) = \frac{\text{HPLC 检测到的产物}}{\text{加入的木质素模型化合物}} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与分析

2.1 Au/C 催化剂的 XRD 和 SEM 表征

从图2(A)中可以看出,在 $2\theta = 38^\circ, 44^\circ, 65^\circ, 78^\circ$ 处出现了明显的 Au 晶体特征峰,分别是 Au(111), Au(200), Au(220), Au(311)的特征衍射峰,说明 Au 在活性炭上得到了较好的负载。从图2(B)中可以看出,活性炭上均匀分布着细小的 Au 颗粒,这也充分表明 Au/C 催化剂上 Au 的负载效果较好。

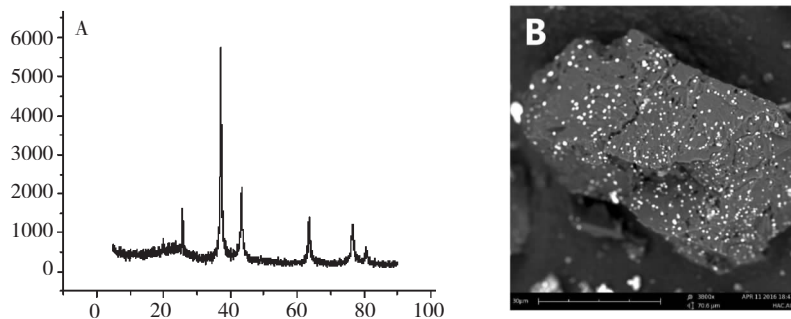


图2 Au/C 催化剂的 XRD(A) 及 SEM(B) 图

Fig. 2 XRD(A) and SEM(B) of Au/C catalyst

2.2 Au/C 催化剂对木质素模型化合物的催化氧化

以木质素模型化合物 2-(2-甲氧基苯氧基)-1-苯基乙醇为原料,以甲醇为溶剂,氧气为氧化剂,在

温度为 150 °C、反应压力为 0.5 MPa、反应时间 120 min 的条件下,考察了 Au/C 催化剂对木质素模型化合物氧化降解反应的影响,其主要产物如图 3 所示。

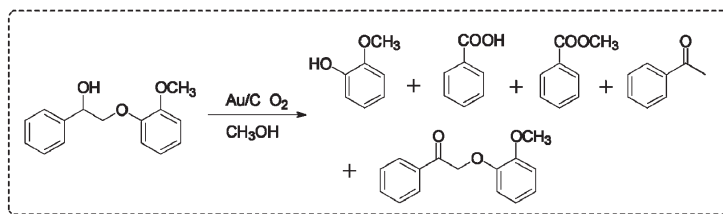


图 3 木质素模型化合物的主要降解产物

Fig. 3 Major products in the lignin degradation reaction over the Au/C catalyst

木质素模型化合物 2-(2-甲氧基苯氧基)-1-苯基乙醇经催化氧化后得到的主要产物包括愈创木

酚、苯甲酸、苯甲酸甲酯、苯乙酮和 2-苯氧基-1-苯乙酮,原料转化率及各产物产率如表 1 所示。

表 1 2-(2-甲氧基苯氧基)-1-苯基乙醇的催化转化

Table 1 Catalytic conversion of 2-(2-methoxyphenoxy)-1-phenyl ethanol

转化率 Conversion rate(%)	产率 Production rate(%)				
	愈创木酚 Guaiacol	苯甲酸 Benzoic acid	苯甲酸甲酯 Methyl benzoate	苯乙酮 Acetylbenzene	2-苯氧基-1-苯乙酮 2-Phenoxy-1-acetylbenzene
80	41	1.3	16	11	6

由表 1 可知,木质素模型化合物的转化率为 80%,愈创木酚、苯甲酸、苯甲酸甲酯、苯乙酮和苯氧基-1-苯乙酮的产率分别为 41%、1.3%、16%、11% 和 6%。其中,主要降解产物愈创木酚是由于模型化合物中 β -O-4 键的断裂而产生的,而苯甲酸和苯

甲酸甲酯的形成则是由于 C_{α} - C_{β} 键的断裂造成的。

2.2.1 温度对降解反应的影响

固定其它条件不变,考察了温度对木质素模型化合物氧化降解反应结果的影响,结果如表 2 所示。

表 2 温度对木质素模型化合物催化氧化结果的影响

Table 2 Catalytic conversion of 2-(2-methoxyphenoxy)-1-phenyl ethanol over several temperatures

T/ °C	Y(愈创木酚) Guaiacol(%)	Y(苯甲酸) Benzoic acid(%)	Y(苯甲酸甲酯) Methyl benzoate(%)	Y(苯乙酮) Acetylbenzene(%)	Y(2-苯氧基-1-苯乙酮) 2-Phenoxy-1-acetylbenzene(%)	转化率 Conversion rate(%)
120 °C	27	3.4	11	8	14	68
150 °C	41	1.3	16	11	6	80
180 °C	43	0.2	20	18	0.7	83

由表 2 可知,随温度的增加,木质素模型化合物的转化率随之增加,当温度为 180 °C 时,转化率达到 83%,这表明随温度的增加,该化合物随之进一步发生了反应。此外,随温度的增加,产物 2-苯氧基-1-苯乙酮有明显的下降,有可能是进一步发生了 β -O-4 和 C_{α} - C_{β} 键的断裂,分别转化为了愈创木酚、苯乙酮和苯甲酸甲酯等物质。

2.2.2 压力对降解反应的影响

温度为 150 °C,固定其它条件不变,考察了压力

对木质素模型化合物氧化降解反应的影响,结果如表 3 所示。

由表 3 可以看出,当氧气压力较低时,木质素模型化合物的转化率也较低;当氧气压力为 1.0 MPa 时,转化率达到 88%,主要产物愈创木酚的收率达到 46%;当压力升到 1.5 MPa 时,转化率略有升高,但各主要产物收率有所降低,这可能是因为氧气压力过高,导致产物深度氧化,有可能增加了其它副反应的发生。

表3 压力对木质素模型化合物催化氧化结果的影响

Table 3 Catalytic conversion of 2-(2-methoxyphenoxy)-1-phenyl ethanol over several pressures

压力 Pressure (MPa)	Y(愈创木酚) Guaiacol (%)	Y(苯甲酸) Benzoic acid (%)	Y(苯甲酸甲酯) Methyl benzoate (%)	Y(苯乙酮) Acetylbenzene (%)	Y(2-苯氧基-1-苯乙酮) 2-Phenoxy-1- acetylbenzene (%)	转化率 Conversion rate (%)
0.5	41	1.3	16	11	6	80
1.0	46	0.6	14	13	2	88
1.5	47	0.5	13	12	2	90

2.3 Au/C 催化剂对木质素模型化合物的催化氧化机理推测

基于以上实验结果和相关文献的研究,我们推测 Au/C 催化剂首先主要对木质素模型化合物中 β -

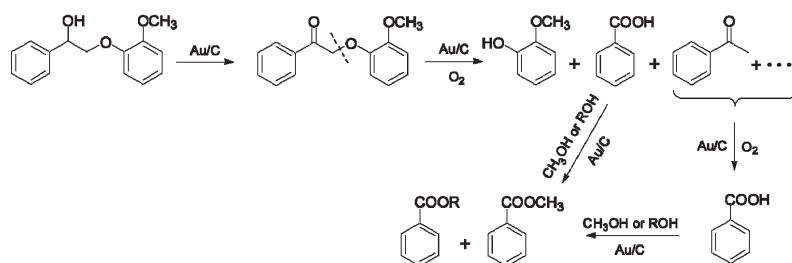


图4 催化氧化机理推测

Fig. 4 Proposed reaction mechanism for the oxidative conversion

3 结论

本实验以氯金酸为活性组分的前驱体,以硝酸处理后的活性炭为载体,采用浸渍法制备得到 Au/C 催化剂。且该催化剂经过 XRD 和 SEM 分析表明活性组分在活性炭上得到了较好的分散。考察了 Au/C 催化剂对木质素模型化合物的催化氧化作用,结果表明以甲醇为溶剂,氧气为氧化剂,当反应温度为 150 °C,反应压力为 1.0 MPa 时,催化剂对木质素模型化合物有较好的降解作用,转化率达到 88%。

参考文献

- Song YJ, Cox BJ, Guo XW, *et al.* Cleaving the β -O-4 bonds of lignin model compounds in an acidic ionic liquid, 1-H-3-methylimidazolium chloride: An optional strategy for the degradation of lignin. *Chem Sus Chem*, 2010, 3:1078-1084.
- Deng WP, Zhang HX, Wu XJ, *et al.* Oxidative conversion of lignin and lignin model compounds catalyzed by CeO₂-supported Pd nanoparticles. *Green Chem*, 2015, 17:5009-5018.
- Lawther JM, Sun RC, Banks WB. Fractional characterization of wheat straw Lignin components by alkaline nitrobenzene oxidation and FT-IR spectroscopy. *J Agric Food Chem*, 1996,

O-4 和 C_α-C_β 键进行催化氧化,随着温度和压力的增加,Au/C 催化剂催化第一步所产生的苯甲酸和溶剂甲醇或者其它醇酚类物质发生酯化反应,生成相应的苯甲酸甲酯或其它酯类化合物。详细推测见图 4。

44:1241-1247.

- Loh PS, Miller AEJ, Reeves AD, *et al.* Optimised recovery of lignin-derived phenols in a scottish fjord by the CuO oxidation method. *J Environ Monit*, 2008, 10:1187-1194.
- Zhang GQ, Scott BL, Wu RL, *et al.* Aerobic oxidation reactions catalyzed by vanadium complexes of bis(Phenolate) ligands. *Inorg Chem*, 2012, 51:7354-7361.
- Yadav BR, Garg A. Efficacy of fresh and used supported copper-based catalysts for ferulic acid degradation by wet air oxidation process. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51:15778-15785.
- Cedeno D, Bozell JJ. Catalytic oxidation of para-substituted phenols with cobalt-schiff base complexes/O-2-Selective conversion of syringyl and guaiacyl lignin models to benzoquinones. *Tetrahedr Lett*, 2012, 53:2380-2383.
- Zhu YH, Li CZ, Sudarmadji M, *et al.* An efficient and recyclable catalytic system comprising nanopalladium(0) and a pyridinium salt of iron bis(dicarbollide) for oxidation of substituted benzyl alcohol and lignin. *Chem Open*, 2012, 1(2): 67-70.
- Sun N, Jiang XY, Mirela L, *et al.* Use of polyoxometalate catalysts in ionic liquids to enhance the dissolution and delignification of woody biomass. *Chemsuschem*, 2011, 4(1):65-73.

(下转第 583 页)