[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201712051

www.whxb.pku.edu.cn

杂多酸催化选择氧化甘油

韩布兴

中国科学院化学研究所, 胶体、界面与热力学实验室, 北京 100190

Heteropolyacid Catalyzing the Selective Oxidation of Glycerol

HAN Buxing

CAS Key Laboratory of Colloid and Interface Thermodynamics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China.

E-mail: hanbx@iccas.ac.cn

上图: 二氧化硅包覆杂多酸催化剂的制备途径; 下图: 催化剂的循环利用性, 无酸添加(a)和添加三氟甲磺酸(b)。

近几十年来, 生物柴油作为绿色的生物燃料的技术日趋成熟, 在整个生物柴油生产过程中, 会产生大约10% (w, 质量分数) 的副产物甘油, 因此通过催化选择氧化甘油过程, 获得高附加值化学品引起人们极大的关注。研究表明负载型贵金属催化剂对甘油氧化过程呈现出较高活性和选择性^{1,2}, 但是反应通常需要在碱性条件下进行, 因此反应后会产生大量的有机酸盐, 反应混合物需要进一步中和酸化, 才能得到有机酸的目标产物。另外, 贵金属催化剂表面受到过度氧化后可能失活³, 而且负载型贵金属催化剂在实际应用中价格

昂贵。因此, 设计更高效、低成本的选择氧化催化剂体系成为当前研究领域的一个热点。除了分子氧之外, 过氧化氢作为一种强氧化剂, 在较温和的反应条件下被广泛应用于各类有机氧化反应中, 它的降解产物只有氧气和水⁴, 因此, 近年来人们对过氧化氢作为氧化剂对甘油进行选择氧化化的路径也展开了探索⁵⁻⁷。

杂多酸是一类具有强酸性和优良的氧化还原性的化合物, 具有容易得到、结构稳定的优点, 因而杂多酸在催化生物质分子氧化转化领域备受关注⁸。虽然杂多酸作为一种高效催化剂在甘油水溶

液中催化甘油生成甲酸的研究已有报道⁹, 但是杂多酸在水溶液中具有很高的溶解度, 所以催化剂的清洁高效分离是一个亟待解决的问题。为了解决杂多酸催化剂的循环利用问题, **华东理工大学侯震山教授课题组成员**利用溶胶-凝胶法和硅烷化方法将杂多酸催化剂封装在二氧化硅载体内部, 随后以傅立叶红外光谱、X射线衍射仪、热重分析仪、透射电子显微镜、扫描电镜等手段对合成的材料进行了表征。红外光谱表明杂多酸在催化剂中保持了其完整的Keggin结构, X射线衍射、透射电镜表征证明杂多酸高度分散在二氧化硅载体中, 扫描电镜表征显示催化剂呈球形纳米颗粒形貌。他们随后将二氧化硅封装的杂多酸催化剂应用于甘油氧化反应中, 以过氧化氢为氧化剂, 在温和的反应条件下, 合成的材料对甘油氧化具有良好的催化活性, 其中对甲酸的选择性大约为70%, 对乙醇酸的选择性大约为27%, 反应之后的催化剂不仅可以回收, 而且催化剂经过一次循环后, 转化率由第一次的34%提高到50%左右, 对产物的选择性基本保持不变。**侯震山教授课题组成员**发现硅烷化的后处理过程对于催化剂循环起着重要的作用, 单纯二氧化硅的比表面积为 $287\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 二氧化硅包覆杂多酸经过硅烷化后, 其比表面积降为 $245\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 而且孔径也有所降低。不仅如此, 他们还发现单纯二氧化硅与水的接触角为 0° , 而二氧化硅包覆的杂多酸在硅烷化之后的催化剂具有很强的疏水性, 与水的接触角达到 137° 。这些表征结果说明硅烷化过程不仅可以显著提高催化剂的疏水性, 而且同时缩小了载体孔径, 可阻止杂多酸流失到反应体系中, 从而使杂多酸被限制在二氧化硅载体中, 实现催化剂的回收利用。为了揭示酸在甘油氧化过程中对甘油分子的作用, 在反应体系中加入Lewis或者Brönsted酸, 发现加入强Brönsted酸可以显著提高反应的催化性能, 从而说明质子酸对甘油分子的活化起着重要的作用。

该工作已在**物理化学学报**上在线发表(doi: 10.3866/PKU.WHXB201711151), 为特刊“绿色化学”邀请的原创文章¹⁰。该工作进一步拓展了杂多酸催化剂催化选择氧化甘油生成甲酸的研究, 该体系最大优势在于甘油选择氧化反应可以在非常温和条件下进行, 且催化剂能够实现循环利用。

References

- (1) Villa, A.; Dimitratos, N.; Chan-Thaw, C. E.; Hammond, C.; Prati, L.; Hutchings, G. J. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (5), 1403. doi: 10.1021/ar500426g
- (2) Zhou, C. H.; Zhao, H.; Tong, D. S.; Wu, L. M.; Yu, W. H. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2013**, *55* (4), 369. doi: 10.1080/01614940.2013.816610
- (3) Davis, S. E.; Ide, M. S.; Davis, R. J. *Green Chem.* **2013**, *15* (1), 17. doi: 10.1039/c2gc36441g
- (4) Campos-Martin, J. M.; Blanco-Brieva, G.; Fierro, J. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (42), 6962. doi: 10.1002/anie.200503779
- (5) Sarkar, B.; Pendem, C.; Konathala, L. N. S.; Tiwari, R.; Sasaki, T.; Bal, R. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (68), 9707. doi: 10.1039/c4cc03842h
- (6) Faroppa, M. L.; Musci, J. J.; Chiosso, M. E.; Caggiano, C. G.; Bideberripe, H. P.; Fierro, J. L. G.; Siri, G. J.; Casella, M. L. *Chin. J. Catal.* **2016**, *37* (11), 1982. doi: 10.1016/S1872-2067(16)62531-7
- (7) Corrado Crotti, C.; Farnetti, E. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2015**, *396*, 353. doi: 10.1016/j.molcata.2014.10.021
- (8) Lu, T.; Niu, M.; Hou, Y.; Wu, W.; Ren, S.; Yang, F. *Green Chem.* **2016**, *18* (17), 4725. doi: 10.1039/c6gc01271j
- (9) Lan, J.; Lin, J.; Chen, Z.; Yin, G. *ACS Catal.* **2015**, *5* (4), 2035. doi: 10.1021/cs501776n
- (10) Yuan, M.; Li, D.; Zhao, X.; Ma, W.; Kong, K.; Ni, W.; Gu, Q.; Hou, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2018**, *34* (8), 886. [袁明明, 李迪帆, 赵秀阁, 马文保, 孔康, 倪文秀, 顾青雯, 侯震山. 物理化学学报, **2018**, *34* (8), 886.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201711151