



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116618058 A

(43) 申请公布日 2023.08.22

(21) 申请号 202310496566.7

C07C 59/08 (2006.01)

(22) 申请日 2023.05.05

(71) 申请人 合肥工业大学

地址 230000 安徽省合肥市屯溪路193号

(72) 发明人 马培勇 夏子斌 刘小好 刁瑞

祁风雷 陈明刘 李帅帅 程志

程刚

(74) 专利代理机构 深圳市海盛达知识产权代理

事务所(普通合伙) 44540

专利代理师 王周昕

(51) Int. Cl.

B01J 23/835 (2006.01)

B01J 37/08 (2006.01)

B01J 37/10 (2006.01)

C07C 51/00 (2006.01)

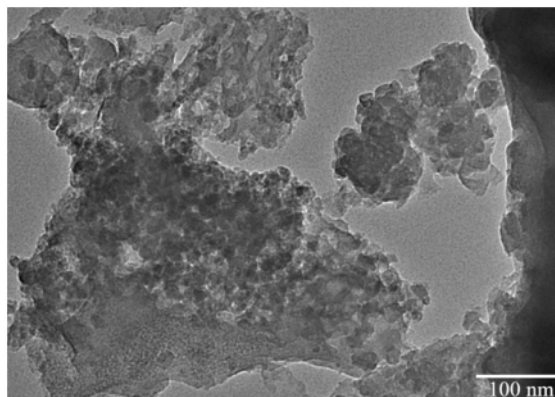
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种催化剂及其制备方法、由糖类催化制备乳酸的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种催化剂及其制备方法、由糖类催化制备乳酸的方法,其中,所述催化剂为含硅生物质负载Co-Sn催化剂,其中,Co的负载量(质量分数)为1%~20%,Sn的负载量(质量分数)为1%~30%。由此,本发明利用含硅生物质中含有天然高活性硅源和碳源的特点,实现双金属之间、金属与碳源之间的相互促进或协同的作用,从而实现催化剂在水溶液的环境下催化糖类生成乳酸,进而给糖类转化乳酸提供了新的转化途径。



1. 一种催化剂,所述催化剂用于催化糖类为乳酸,其特征在于,所述催化剂为含硅生物质负载Co-Sn催化剂,所述含硅生物质负载Co-Sn催化剂由Co和Sn按比例负载于载体上而成,其中,Co的负载量(质量分数)为1%~20%,Sn的负载量(质量分数)为1%~30%。

2. 根据权利要求1所述的一种催化剂,其特征在于,所述Co的负载量(质量分数)为5%,所述Sn的负载量(质量分数)为3%。

3. 根据权利要求1所述的一种催化剂,其特征在于,所述含硅生物质包括稻壳、燕麦壳、芦苇。

4. 一种催化剂制备方法,其特征在于,所述催化剂为权利要求1-3中任一项催化剂,所述制备方法包括以下步骤:

将含硅生物质和Co源混合后进行水热反应;

将水热反应后的溶液与Sn源混合后,去除溶剂水,干燥得到固体粉末,

将得到固体粉末在保护气流下进行热解后,得到含硅生物质负载的Co-Sn催化剂。

5. 根据权利要求4所述的一种催化剂制备方法,其特征在于,所述Co源采用 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,所述Sn源采用 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

6. 一种由糖类催化制备乳酸的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

将糖类、水和催化剂加入到密闭容器内,在保护气氛下进行高温反应,待反应结束后得到含乳酸的溶液,其中,所述催化剂采用权利要求1-3中任一项催化剂。

7. 根据权利要求6所述的一种由糖类催化制备乳酸的方法,其特征在于,所述糖类、水和催化剂加入到密闭容器内,在保护气氛下进行高温反应时的保护气氛压力范围为2MPa~8MPa。

8. 根据权利要求6所述的一种由糖类催化制备乳酸的方法,其特征在于,所述糖类、水和催化剂加入到密闭容器内,在保护气氛下进行高温反应时的反应温度为220~280℃。

9. 根据权利要求6所述的由糖类催化制备乳酸的方法,其特征在于,所述糖类包括纤维素、纤维二糖、葡萄糖、果糖。

一种催化剂及其制备方法、由糖类催化制备乳酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及乳酸的生产领域,尤其是涉及由糖类催化制备乳酸的方法。

背景技术

[0002] 生物质作为可持续的绿色碳源,具有广泛的可用性和巨大的年产量规模,具有补充化石衍生碳的巨大潜力,生物质清洁高效地转化为能源和化学品已成为全球发展的重要方向,如何将木质纤维素类生物质资源用于高附加值化学品的制备对减少化石资源依赖、降低CO₂排放具有重要意义。纤维素作为生物质资源中最丰富的成分,可转化为各种高价值的平台化学品,其中,从生物质合成的化学品中,乳酸(LA)是一种高潜力多功能的平台化合物,是世界公认的三大有机酸之一,是生成乳酸烷基酯、丙二醇、丙烯酸和聚乳酸的重要平台化学品。

[0003] 工业生产乳酸方法主要是发酵法和合成法,发酵法因其工艺简单,原料充足,发展较早而成为比较成熟的乳酸生产方法,但周期长,只能间歇或半连续化生产,且国内发酵乳酸质量达不到国际标准。而化学法可实现乳酸的大规模连续化生产,但原料一般具有毒性,不符合绿色化学要求,不利于安全生产。

发明内容

[0004] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明提出了由糖类催化制备乳酸的方法。

[0005] 根据本发明实施例第一方面的一种催化剂,所述催化剂用于催化糖类为乳酸,其特征在于,所述催化剂为含硅生物质负载Co-Sn催化剂,所述含硅生物质负载Co-Sn催化剂由Co和Sn按比例负载于载体上而成,其中,Co的负载量(质量分数)为1%~20%,Sn的负载量(质量分数)为1%~30%。

[0006] 根据本发明的一些实施例中,所述Co的负载量(质量分数)为5%,所述Sn的负载量(质量分数)为3%。

[0007] 根据本发明的一些实施例中,所述含硅生物质包括稻壳、燕麦壳、芦苇。

[0008] 根据本发明实施例第二方面的一种催化剂制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0009] 将含硅生物质和Co源混合后进行水热反应;

[0010] 将水热反应后的溶液与Sn源混合后,去除溶剂水,干燥得到固体粉末,

[0011] 将得到固体粉末在保护气流下进行热解后,得到含硅生物质负载的Co-Sn催化剂。

[0012] 根据本发明的一些实施例中,所述Co源采用CoCl₂·6H₂O,所述Sn源采用SnCl₄·5H₂O。

[0013] 根据本发明实施例第三方面的一种由糖类催化制备乳酸的方法,所述方法包括以下步骤:

[0014] 将糖类、水和催化剂加入到密闭容器内,在保护气氛下进行高温反应,待反应结束后得到含乳酸的溶液,所述催化剂为含硅生物质负载Co-Sn催化剂,其中,Co的负载量(质量

分数)为1%~20%,Sn的负载量(质量分数)为1%~30%。

[0015] 根据本发明的一些实施例中,所述糖类、水和催化剂加入到密闭容器内,在保护气氛下进行高温反应时的保护气氛压力范围为2MPa~8MPa。

[0016] 根据本发明的一些实施例中,所述糖类、水和催化剂加入到密闭容器内,在保护气氛下进行高温反应时的反应温度为220~280℃。

[0017] 根据本发明的一些实施例中,所述糖类包括纤维素、纤维二糖、葡萄糖、果糖。

[0018] 有益效果:

[0019] 本发明利用含硅生物质中含有天然高活性硅源和碳源的特点,实现双金属之间、金属与碳源之间的相互促进或协同的作用,从而实现含硅生物质负载Co-Sn催化剂在水溶液的环境下催化糖类生成乳酸,进而给糖类转化乳酸提供了新的转化途径。

[0020] 本发明采用的催化剂是以生物质作为载体的,从而可以促进废弃生物质(尤其是含硅生物质)的资源化利用。

附图说明

[0021] 本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解,其中:

[0022] 图1是根据本发明实施例3%Sn-5%Co/RHC催化剂的透射电镜图;

[0023] 图2是根据本发明实施例3%Sn-5%Co/RHC催化剂的XRD图。

具体实施方式

[0024] 下面详细描述本发明的实施例,参考附图描述的实施例是示例性的,下面详细描述本发明的实施例。

[0025] 下面参考图1-图2描述根据本发明实施例的由糖类催化制备乳酸的方法。

[0026] 本发明实施例的由糖类催化制备乳酸的方法,该制备方法包括以下步骤:

[0027] 将糖类、水和催化剂加入到高压反应釜内,在氮气作为保护气氛下,压力范围为2MPa~8MPa,反应温度范围为220~280℃等条件下进行反应,待反应结束后冷却,即可得到含乳酸的溶液;其中,糖类包括纤维素、纤维二糖、葡萄糖、果糖,催化剂可采用含硅生物质负载Co-Sn催化剂,由Co和Sn以一定比例负载于含硅的生物质载体上而制成,Co:Sn质量比1:0.2至1:20,Co的负载量(质量分数)为1%~20%,Sn的负载量(质量分数)为1%~30%。

[0028] 具体的,糖类、水和催化剂在高压反应釜内会发生一系列反应,以纤维素催化乳酸为例,纤维素转化至乳酸过程中,首先经历纤维素水解反应生成葡萄糖,该反应通常需要在酸性条件下进行,但在亚临界水相条件,水电离产生的H⁺也可催化纤维素水解,随后葡萄糖在Lewis酸或碱性条件下发生异构化反应生成果糖,果糖进一步在Lewis酸或碱性条件下发生Retrol-aldol缩合反应生成C3中间体,进一步水合生成乳酸。

[0029] 在上述的反应中,Sn的存在会与SiO₂载体的结合,从而能够显著影响Sn物种的电子态,形成非整数价态的Sn^{δ+}和SnO_x物种,这些物种可以为催化剂提供强碱性位点,高效催化葡萄糖异构和果糖Retro-aldol缩合生成C3产物,进而有利于促进乳酸的生成;同时,Sn和Co的结合还可以显著增加催化剂中的非整数价SnO_x物种,从而增加催化剂的碱度,促进葡萄糖异构化和果糖Retro-aldol缩合反应,提供了催化葡萄糖转化为C3分子的基本位点。

[0030] 此外,在麦壳、稻壳等含硅生物质中含有大量的植物硅酸体(无定型二氧化硅),这些Si物种活性高,更易与金属产生强相互作用,并且含硅生物质经过水热反应后的有机碳源在热解过程产生的 H_2 、 CH_4 、 CO 等还原性气体可以原位还原金属离子,且生物质炭的存在可以抑制含硅生物质中纳米二氧化硅的团聚,从而可以提高催化剂的稳定性,改善纤维素转化过程中一直存在的催化剂稳定性差、难以重复使用的问题。

[0031] 由此,本发明利用含硅生物质中含有天然高活性硅源和碳源的特点,实现双金属之间、金属与碳源之间的相互促进或协同的作用,从而实现含硅生物质负载Co-Sn催化剂在水溶液的环境下催化糖类生成乳酸,进而给糖类转化乳酸提供了新的转化途径。

[0032] 该方法中采用的催化剂是以生物质作为载体的,从而可以促进废弃生物质(尤其是含硅生物质)的资源化利用;同时,该方法中以水做为溶剂,从而避免了采用有机溶剂时出现的环境污染问题。

[0033] 含硅生物质经过水热反应后的有机碳源在热解过程产生的 H_2 、 CH_4 、 CO 等还原性气体可以原位还原金属离子,从而可以抑制含硅生物质中纳米二氧化硅的团聚,进而提高了催化剂的稳定性。

[0034] 进一步地,在上述实施例的基础上,Co的负载量(质量分数)为5%,Sn的负载量(质量分数)为3%,具体的,根据实施例2的结果可知,3%Sn-5%Co/RHC催化纤维素制备乳酸时乳酸的收率高达66.5%,从而大大提升了由糖类催化制备乳酸的产率,有利于进行工业化生产。

[0035] 结合图1、图2所示,根据本发明实施例的催化剂的制备方法,其中,该催化剂指的是:催化剂为含硅生物质负载Co-Sn催化剂,该含硅生物质包括稻壳、燕麦壳和芦苇中任意一种或两种以上的组合,制备方法包括以下步骤:将含硅生物质和 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶液混合后进行水热反应,将水热反应后的溶液与 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ 溶液混合后,去除溶剂水并干燥得到固体粉末,将固体粉末在保护气流下进行热解后,得到含硅生物质负载的Co-Sn催化剂。

[0036] 更具体的,将5.0g载体加入到100mL水热釜中,再将一定量的 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶于50mL去离子水中,然后继续加入到上述水热釜中混合均匀,在200℃下加热12h。冷却至室温后直接转移到圆底烧瓶中,取小烧杯用10mL水溶解一定量的 $SnCl_4 \cdot 5H_2O$,缓慢滴入圆底烧瓶,再加入50mL去离子水,在45℃下搅拌12h后,使用旋蒸法除去溶剂水,在105℃下干燥过夜,然后将固体粉末在 N_2 流中,以600℃的温度热解2h,冷却至室温后,用1% O_2/N_2 吹扫30min,得到含硅生物质负载的Co-Sn双金属催化剂。

[0037] 由此,本方法先通过水热进行负载Co,然后再负载Sn,通过这样的方式可以使得Co先与含硅生物质中的活性Si结合,而且与纯 SiO_2 载体不同的是生物质中的活性Si能够促进Sn与Co结合形成CoSn合金(附图2),并且影响Co、Sn、C的结合,在此过程中生物质载体中的有机碳形成碳层包裹金属,从而能够显著抑制活性金属的团聚和流失,对纤维素等糖类转化为乳酸起到促进作用。

[0038] 实施例1

[0039] 以稻壳为载体负载Sn-Co双金属催化剂(以x%Sn-5%Co/RHC为例)的制备

[0040] 将5.0g过80目筛网的稻壳加入到100mL水热釜中,再将1.06g的 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 溶于50mL去离子水中,超声溶解均匀后继续加入到上述水热釜中混合均匀,在200℃下加热12h。冷却至室温后直接转移到圆底烧瓶中,取小烧杯用10mL水溶解一定量的 $SnCl_4$,缓慢滴入圆

底烧瓶,再加入50mL去离子水,在45℃下搅拌12h后,使用旋蒸法除去溶剂水,在105℃下干燥过夜。然后将固体粉末在N₂流中,以600℃的温度热解2h,冷却至室温后,用1%O₂/N₂吹扫30min,得到x%Sn-5%Co/RHC催化剂。

[0041] 表1.不同Sn/Co比的Sn-Co/RHC催化剂的制备

催化剂	金属盐用量/ g	
	SnCl ₄ ·5H ₂ O	CoCl ₂ ·6H ₂ O
1%Sn-1%Co/RHC	0.1492	0.2039
1%Sn-2%Co/RHC	0.1492	0.4119
1%Sn-5%Co/RHC	0.1492	1.0624
2%Sn-5%Co/RHC	0.3014	0.4119
3%Sn-5%Co/RHC	0.4570	1.0624
3%Sn-10%Co/RHC	0.4570	2.2429
3%Sn-20%Co/RHC	0.4570	5.0464
5%Sn-5%Co/RHC	0.7772	1.0624
10%Sn-5%Co/RHC	1.6407	1.0624
15%Sn-5%Co/RHC	2.6059	1.0624
20%Sn-5%Co/RHC	3.6917	1.0624
30%Sn-5%Co/RHC	6.3286	1.0624

[0043] 实施例2.

[0044] 不同Sn/Co比的Sn-Co/RHC催化纤维素制备乳酸

[0045] 在25mL高压反应釜中加入50mg纤维素,50mg催化剂,以10mL水作为溶剂,在N₂压力为4MPa,温度为250℃的条件下反应1h,反应结束后冷却,反应液过滤后用于液相检测(HPLC,Waters 1525,Shodex RI-201H检测器,Bio-Rad Aminex HPX-87H色谱柱,使用0.005M H₂SO₄为流动相)。结果如表2所示:

[0046] 表2.不同Sn/Co比的Sn-Co/RHC催化纤维素制备乳酸

催化剂	乳酸收率/%
1%Sn-1%Co/RHC	25.3
1%Sn-2%Co/RHC	30.2
1%Sn-5%Co/RHC	38.7
2%Sn-5%Co/RHC	50.2
3%Sn-5%Co/RHC	66.5
3%Sn-10%Co/RHC	62.3
3%Sn-20%Co/RHC	58.8
5%Sn-5%Co/RHC	54.6
10%Sn-5%Co/RHC	48.9
15%Sn-5%Co/RHC	59.5
20%Sn-5%Co/RHC	60.3

[0048]	30%Sn-5%Co/RHC	55.4
--------	----------------	------

[0049] 实施例3

[0050] 3%Sn-5%Co/RHC催化多种糖类制备乳酸

[0051] 在25mL高压反应釜中加入50mg底物,50mg 3%Sn-5%Co/RHC催化剂,以10mL水作为溶剂,在N₂压力为4MPa,温度为250℃的条件下反应1h,反应结束后冷却,反应液过滤后用于液相检测(HPLC,Waters 1525,Shodex RI-201H检测器,Bio-Rad Aminex HPX-87H色谱柱,使用0.005M H₂SO₄为流动相)。结果如表3所示:

[0052] 表3.20%Sn-10%Co/SiO₂催化多种糖类制备乳酸

[0053]	底物	乳酸收率/%
	纤维素	66.5
	纤维二糖	58.8
	葡萄糖	60.7
	果糖	69.8

[0054] 实施例4

[0055] 不同含硅生物质载体负载3%Sn-5%Co催化剂催化纤维素制备乳酸

[0056] 在25mL高压反应釜中加入50mg纤维素,50mg的含硅生物质载体负载3%Sn-5%Co催化剂,以10mL水作为溶剂,在N₂压力为4MPa,温度为250℃的条件下反应1h,反应结束后冷却,反应液过滤后用于液相检测(HPLC,Waters 1525,Shodex RI-201H检测器,Bio-Rad Aminex HPX-87H色谱柱,使用0.005M H₂SO₄为流动相)。结果如表4所示:

[0057] 表4.不同含硅生物质载体负载3%Sn-5%Co催化剂催化纤维素制备乳酸

[0058]	载体	乳酸收率/%
	稻壳	66.5
	燕麦壳	60.7
	芦苇	48.2

[0059] 实施例5

[0060] 不同N₂压力对纤维素转化到乳酸的影响

[0061] 在25mL高压反应釜中加入50mg纤维素,50mg的3%Sn-5%Co/RHC催化剂,以10mL水作为溶剂,在N₂压力为0.5~8MPa温度为250℃的条件下反应1h,反应结束后冷却,反应液过滤后用于液相检测(HPLC,Waters 1525,Shodex RI-201H检测器,Bio-Rad Aminex HPX-87H色谱柱,使用0.005M H₂SO₄为流动相)。结果如表5所示:

[0062] 表5.不同反应氢压对纤维素转化到乳酸的影响

[0063]	N ₂ 压力(MPa)	乳酸收率/%
	0.5	32.1
	1	40.4
	2	50.7
	3	58.2
	4	66.5
	5	66.8

6	60.2
7	55.4
8	51.1

[0064] 实施例6.

[0065] 不同反应温度对纤维素转化到乳酸的影响

[0066] 在25mL高压反应釜中加入50mg纤维素,50mg的3%Sn-5%Co/RHC催化剂,以10mL水作为溶剂,在N₂压力为4MPa温度为150~300℃的条件下反应1h,反应结束后冷却,反应液过滤后用于液相检测(HPLC,Waters 1525,Shodex RI-201H检测器,Bio-Rad Aminex HPX-87H色谱柱,使用0.005M H₂SO₄为流动相)。结果如表6所示:

[0067] 表6.不同反应温度对纤维素转化到乳酸的影响

温度(°C)	乳酸收率/%
150	19.9
180	25.5
200	30.2
220	42.6
240	63.3
250	66.5
260	55.7
280	48.8
300	40.2

[0069] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语“中心”、“纵向”、“横向”、“长度”、“宽度”、“厚度”、“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“顶”、“底”、“内”、“外”、“顺时针”、“逆时针”、“轴向”、“径向”、“周向”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。

[0070] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示意性实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。

[0071] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,本领域的普通技术人员可以理解:在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由权利要求及其等同物限定。

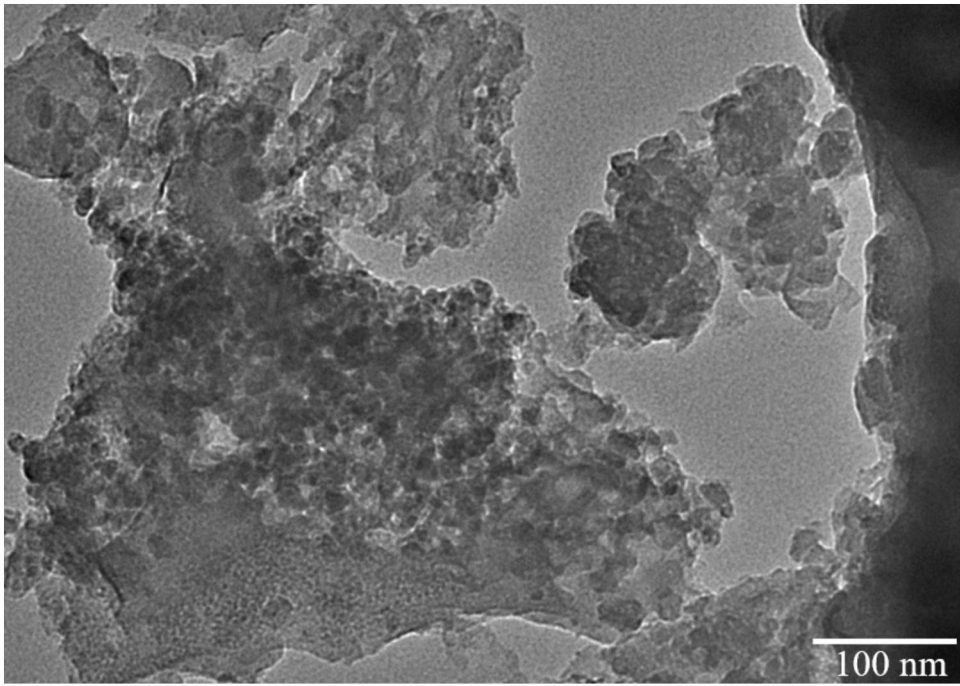


图1

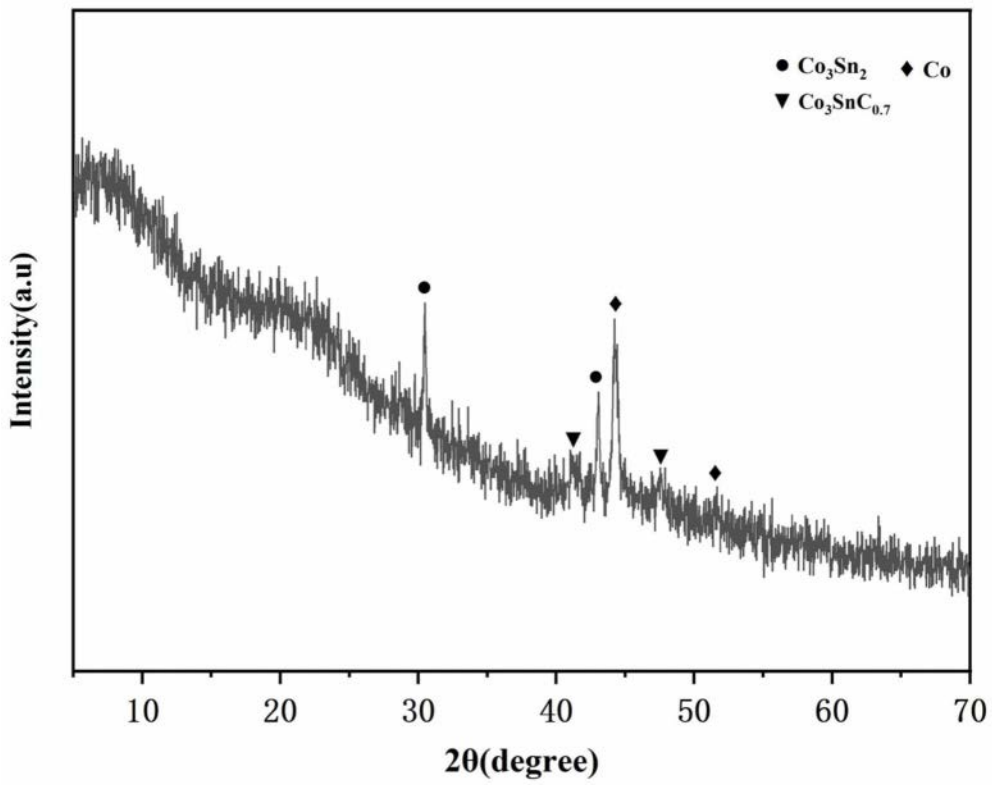


图2