

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2021.06.005

小龙虾壳制备固体碱及其 Knoevenagel 缩合反应性能

赵宇培, 张创富, 王 鹏, 王 岚, 王龙耀

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要:以小龙虾壳为原料,通过高温煅烧的方法,制备出氧化钙型固体碱催化剂,该方法简便易行,原料便宜易得。运用 X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)和氮气吸脱附技术(N_2 -sorption)对催化剂的结构形貌和化学组成进行了表征,以二氧化碳程序升温脱附(CO_2 -TPD)和酸碱滴定方法确定催化剂的碱强度分布和碱量。当煅烧温度为 750 $^{\circ}C$ 时,固体碱表现出最优化的碱量和碱强度分布性质,该催化剂可高效催化多种醛类底物的 Knoevenagel 缩合反应,且通过煅烧的方法可有效实现催化剂的活化再生。本研究对高值化利用废弃生物质具有积极的探索意义。

关键词:小龙虾壳; 固体碱; Knoevenagel 缩合; 高值化利用; 废弃生物质

中图分类号:O 643.3

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2021)06-0031-06

Facile Synthesis of Solid Bases from Crayfish Shell for Knoevenagel Condensations

ZHAO Yupei, ZHANG Chuangfu, WANG Peng, WANG Lan, WANG Longyao

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The CaO typed solid base with high catalytic efficiency was synthesized by high temperature calcination of crayfish shell. The preparing produce was facile, and the crude materials were cheap and readily available. The morphology, structure and the chemical compositions of solid bases were analyzed with X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectra (FT-IR) and nitrogen sorption technologies (N_2 sorption). The total basic amount and distribution of active sites with different basic strength were determined with acid-base titration and CO_2 -TPD technologies. The solid base synthesized at 750 $^{\circ}C$ showed the highest amount of basic sites and the optimized distribution of basic strength. The optimized solid base exhibited excellent catalytic performance in Knoevenagel condensa-

收稿日期:2021-06-30。

基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(22072007); 江苏省产学研合作资助项目(BY2020072)。

作者简介:赵宇培(1981—),男,江苏镇江人,博士,助理研究员。E-mail: zhaoyupei@cczu.edu.cn

引用本文:赵宇培,张创富,王鹏,等. 小龙虾壳制备固体碱及其 Knoevenagel 缩合反应性能[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(6): 31-36.

tion for various aldehydes, and the catalysts could be regenerated with calculations. This research will be of significance for high-valued utilization of biomass wastes.

Key words: crayfish shell; solid bases; Knoevenagel condensation; high-valued utilization; biomass wastes

虾蟹类水产品营养丰富,味道鲜美,其消费规模日渐增长。但是,虾蟹等甲壳类水产品的食用和加工过程中会产生数以万吨计的虾头、虾壳和蟹壳等废弃物。不仅造成了生物质资源的浪费,还会产生新的污染,对城市环境和水体安全等造成较大的危害。合理且高效地利用甲壳类废弃物,实现厨余生物质的低值化利用^[1],不仅能够解决虾蟹类水产品食用和深加工过程中产生的一系列自然资源浪费和环境污染的问题,而且对建设可持续发展的绿色加工产业具有重要意义^[2]。

碳酸钙是虾蟹壳的重要组成部分,同时也是理想的固体碱催化剂和其他功能材料的制备前驱体。SHEN 等^[3]以蟹壳为原料,在氮气氛围下高温煅烧,制备出氧化钙和多孔碳的杂化材料,所得催化剂在葡萄糖水相异构化为果糖的反应中表现出优异的催化活性和目标产物选择性。LIU 等^[4]以蟹壳煅烧制备钙钛矿的碳基载体,生产出高效的燃料电池电极材料。以上研究成果表明,低值化利用虾蟹类生物质废弃物,具有广阔的应用和研究前景,受到越来越多的关注^[5]。

以虾蟹壳类生物质废弃物制备固体碱催化剂,具有原料便宜易得,操作方便简单等优点,且能够实现废弃生物质的低值化利用。以小龙虾壳厨余垃圾为原料,通过高温煅烧的方法制备出氧化钙型固体碱,以 CO₂ 程序升温脱附(CO₂-TPD)、氮气吸脱附和红外光谱等多项技术手段对催化剂的结构形貌和碱性性质进行了表征,考察了催化剂在 Knoevenagel 缩合反应中的反应性能,并研究了催化剂的回收使用性能和活化再生过程。

1 实验部分

1.1 实验试剂

甲壳类废弃物为食用型小龙虾的厨余垃圾(虾头和虾壳);N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、无水乙醇、无水甲醇、乙酸乙酯和无水碳酸钠(分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司);盐酸(37%水溶液,国药集团化学试剂有限公司);苯甲醛(BA)、糠醛、氰基乙酸乙酯(ECA)、丙二酸二乙酯和丙二腈(化学纯,山东西亚试剂有限公司);1-萘醛、4-苯基苯甲醛和肉桂醛(化学纯,上海阿拉丁试剂有限公司)。

1.2 催化剂制备

小龙虾废弃物以去离子水洗涤,在 140 °C 下干燥 72 h,充分研磨之后,置于马弗炉中于不同温度下焙烧制得固体碱催化剂,标记为 SC-*t*(SC 代表 Shrimp CaO,*t* 代表煅烧温度,分别为 550,750,850 °C)。

1.3 Knoevenagel 缩合反应

在 10 mL 的反应管中,称取 0.05 g SC-*t* 催化剂加入到含 0.5 mmol 醛类底物,0.75 mmol 氰基底物和 2 mL 溶剂的混合溶液中,以 0.2 mmol 的正辛烷作为内标物,在 25 °C 下反应一定时间(0.5~4 h),迅速以离心的方式将催化剂与反应体系分离。用上海海欣分析仪器有限公司的 GC-950 气相色谱仪对反应产物进行分析,以 HP-5 毛细管分析柱为固定相。回收的催化剂粉末用乙醇和乙酸乙酯反复洗涤,烘干后投入下一循环反应。催化剂的再生以煅烧方式实现。

1.4 催化剂表征

采用 Netzsch TG 209 F3 型热重分析仪(TGA)进行样品的热分析,氮气氛围下煅烧。采用 ASAP

2020 型物理吸附仪测定样品的 BET 比表面积。广角 X 射线衍射(XRD)数据在 D/Max 2500PC 型 X 射线衍射仪上收集,使用 Cu 靶, $K\alpha$ 为辐射源($\lambda=0.154\text{ nm}$),在管电压 40 kV,管电流 40 mA 条件下扫描,扫描速度为 $1(^{\circ})/\text{min}$, 2θ 扫描范围为 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。采用 TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析样品表面的特征基团(KBr 压片后测试)。扫描范围 $4\,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,光谱分辨率为 4.0 cm^{-1} 。使用 BET-3000 分析仪对样品进行 CO_2 程序升温脱附(TPD)测定样品的碱性质。预处理方法:取 200 mg 样品在 300°C 下处理 1 h,升温到 550°C 保持 2 h,冷却至 50°C ,然后吸附 CO_2 ,使用氦气吹扫样品 0.5 h 后,记录 $50\sim 600^{\circ}\text{C}$ (升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)的 TPD 数据。取 100 mg 固体碱催化剂加入 25 mL 浓度为 0.01 mol/L 盐酸溶液中,室温下搅拌反应 24 h 后,离心分离,准确移取上层清液 10 mL,以标准碱溶液滴定,最终以返滴法确定固体碱的碱性位含量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

虾壳内含有多种生物活性组分,主要包括无机物(碳酸钙)和有机组分(几丁质和蛋白质等),通过高温煅烧可去除虾壳中的有机组分,而碳酸钙也会分解为具有较强碱性中心的氧化钙,上述转变过程也被热重分析的结果证实,如图 1 所示。 100°C 以下的质量损失对应于小龙虾壳中吸附水的脱除, $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 的质量损失对应于有机组分的转化, 500°C 以上的质量损失来自于有机质转化的碳组分的脱除,而其中 $600\sim 700^{\circ}\text{C}$ 内的质量损失对应于碳酸钙的分解。因此,只有当煅烧温度超过 700°C ,小龙虾壳才能够完全转化为对应的氧化钙型固体碱。

图 2 展示了在不同煅烧温度下所得的氧化钙型固体碱的 XRD 图,煅烧温度为 550°C 时,小龙虾壳的分解并不完全,得到包括碳酸钙在内的混合物。而进一步升高煅烧温度为 $750, 850^{\circ}\text{C}$ 时,煅烧样品主要以氧化钙的形式存在,在 2θ 为 $32^{\circ}, 37^{\circ}, 54^{\circ}, 64^{\circ}, 68^{\circ}$ 处出现了 CaO 的特征衍射峰^[6],没有出现氢氧化钙或者碳酸钙的特征衍射峰^[7],说明经过 700°C 以上的高温煅烧,实现了小龙虾壳有机物完全脱除和碳酸钙充分分解的目的^[8]。

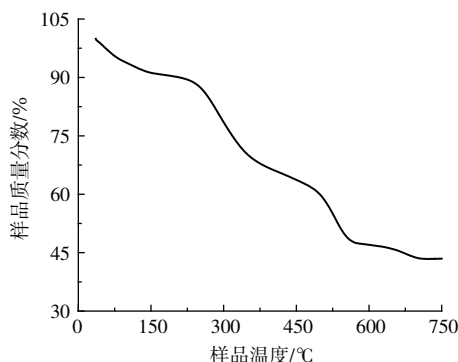


图 1 小龙虾壳原料的热重曲线

Fig.1 TG profiles of crayfish shells

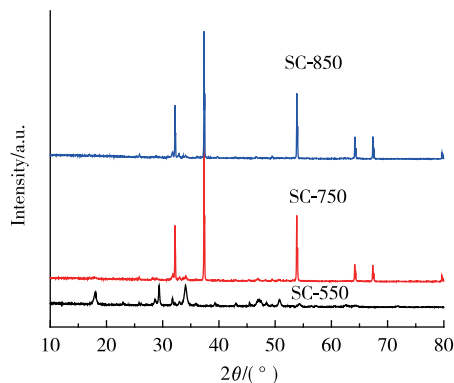


图 2 不同煅烧温度下的 SC-*t* 固体碱的 XRD 图

Fig.2 XRD spectra of SC-*t* solid bases with different calcination temperature

固体碱催化剂的孔道结构通过氮气吸脱附技术进行表征。图 3 为不同煅烧温度制备的氧化钙粉末的氮气吸脱附曲线,表征其孔道结构。当煅烧温度为 550°C 时,SC-550 的比表面积最大,这可能是因为部分小龙虾壳的有机质未被去除,碳化之后形成部分孔道,增大了样品的表面积。当进一步升高煅烧温度时,SC-750 的比表面积有所缩小,侧面反映了有机质的完全脱除,但是仍然保留了 $46\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积,属于高比表面积的氧化钙。在煅烧的过程中,被脱除的有机质发挥了孔道硬模板的作用,提高了氧

化钙的暴露程度。而当煅烧温度提高到 850 °C 时,氧化钙的骨架收缩,造成了孔道的坍塌和比表面积的大幅度减少。

由小龙虾壳厨余生物质制备氧化钙是切实可行的,而所得固体碱催化剂的碱性位点含量和碱强度分布也通过酸碱滴定和 CO_2 -TPD 技术表征。通过返滴的方法,确定不同煅烧温度的 SC-*t* 催化剂的碱量由高到低为 SC-750(0.88 mmol/g),SC-550(0.75 mmol/g),SC-850(0.41 mmol/g)。当煅烧温度不够高的时候,有机质分解不完全,部分不含有碱性中心的碳组分残存在催化剂上,降低了 SC-550 的整体碱含量。而当煅烧温度过高时,孔道的坍塌导致部分碱性中心被包埋在骨架内部,造成了催化剂碱量的大幅减少(SC-850)。进一步以 CO_2 -TPD 的技术表征固体碱表面活性位点的碱强度分布(图 4),发现 SC-850 和 SC-750 具有相类似的碱性位分布,主要的 CO_2 脱附峰均分布在 100~300 °C,根据文献[9]报道,这些碱性位点属于中强度的碱中心。由于 SC-550 样品含有碳组分,会干扰 CO_2 -TPD 的脱附峰,不适合以脱附技术判断其表面碱性位强度。在后续的实验中,选择 SC-750 作为模型反应的测试催化剂。

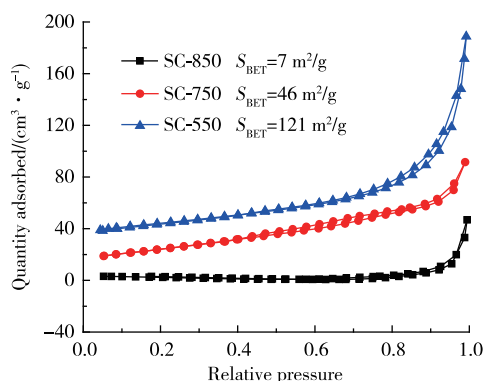


图 3 不同煅烧温度下的 SC-*t* 固体碱的氮气吸脱附曲线
Fig.3 Nitrogen sorption isotherms of SC-*t* solid bases with different calcination temperature

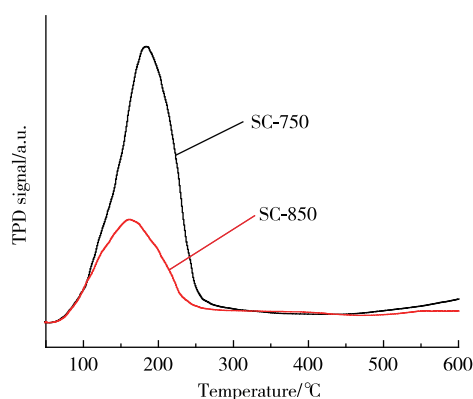


图 4 SC-750 和 SC-850 的 CO_2 -TPD 图
Fig.4 CO_2 -TPD spectra of SC-750 and SC-850

2.2 催化反应性能

2.2.1 固体碱催化剂的 Knoevenagel 缩合反应的催化性能研究

Knoevenagel 缩合是有机合成中的重要反应,利用此反应可以将一个含羰基的分子与另一个含活泼亚甲基的分子缩合制备具有特征双键的产物^[10]。Knoevenagel 缩合也是一类碱催化反应,其中苯甲醛与含有活泼亚甲基化合物之间的反应,常常被用作探针反应。本研究以 SC-750 为碱催化剂,DMF 为溶剂,考察苯甲醛与具有不同 $\text{p}K_a$ 的活泼亚甲基化合物的反应性能(图 5),包括氰基乙酸乙酯($\text{p}K_a=9$)、丙二腈($\text{p}K_a=11$)和丙二酸二乙酯($\text{p}K_a=13.3$),以鉴别 SC-750 表面催化中心的碱强度。结果表明,固体碱的催化性能取决于活泼亚甲基化合物的 $\text{p}K_a$,苯甲醛与氰基乙酸乙酯和丙二腈在 DMF 溶剂中实现了完全转化,而相同条件下,苯甲醛和丙二酸二乙酯的反

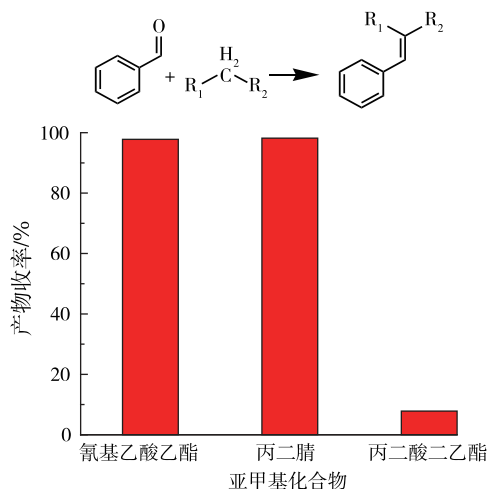


图 5 苯甲醛和不同亚甲基化合物的反应结果
Fig.5 The catalytic performance on condensations between BA and methylene compounds

应速率低很多。如果碱位点的碱强度太弱,催化剂难以抽取活泼亚甲基化合物的质子,Knoevenagel 缩合反应也就难以进行。因此,要使反应顺利进行,碱位点的酸性函数值必须等于或大于活泼亚甲基的 pK_a 。这些结果说明 SC-750 上的碱性中心仅为中强度的碱,酸性函数值等于或大于 13.3 的强碱性位点很少,这也和 CO_2 -TPD 的表征结果一致。

反应溶剂对固体碱催化性能的影响也在考察之列^[11-12],反应结果如图 6 所示。苯甲醛和氰基乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应速率随着溶剂的极性增加而升高,由大到小为 DMF,乙醇,乙酸乙酯,正己烷。由于 Knoevenagel 缩合反应的速率决定于活泼亚甲基化合物的去质子过程,而极性反应环境有助于氧化钙的 B 碱位发挥作用,去除底物的活泼氢,因此,极性溶剂中缩合反应的速率较快。另外,不同醛类底物和氰基乙酸乙酯在 DMF 溶剂中的缩合反应结果如图 7 所示。在温和的反应条件下,SC-750 在较短的反应时间内实现多种醛类底物和活性亚甲基化合物的高效转化,且反应产物的选择性很高,上述实验结果也证实了虾壳制备的固体碱催化剂对于不同底物的普适催化能力。

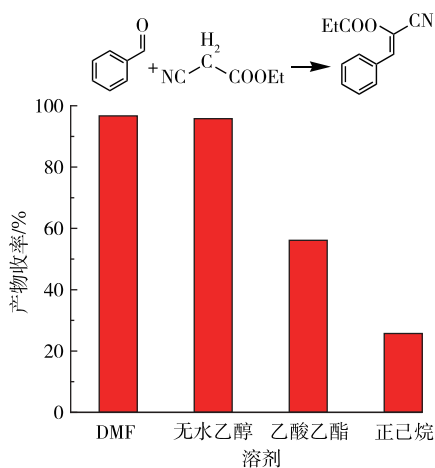


图 6 反应溶剂对缩合反应速率的影响

Fig.6 The catalytic performance of condensations with different reaction solvents

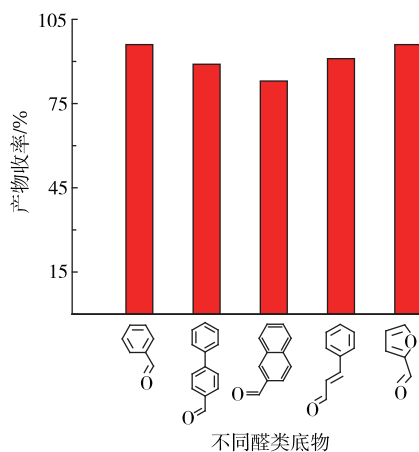


图 7 不同醛类底物缩合反应结果

Fig.7 The catalytic performance of condensations with different aldehydes

2.2.2 催化剂的循环使用和活化再生

在相同条件下对催化剂进行了循环反应性能的测试,结果如图 8 所示。回收的催化剂用乙醇和乙酸乙酯反复洗涤以去除表面吸附的残余反应物和产物,烘干之后直接用于下次反应。在前 3 次循环使用的过程中,SC-750 的催化活性没有明显降低,但是第 4 次循环反应仅保留了初始活性的 65%,出现了一定程度的催化剂失活现象。不同于新鲜催化剂的白色粉末状外观,回收使用 4 次之后的 SC-750 为橙色粉末。用红外光谱对循环使用的催化剂进行了表征,在 $2\ 800\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 内出现了归属于 C—H 伸缩振动的特征吸收峰(图 9),说明在氧化钙催化剂的表面包裹了部分有机物,这是由于反应的过程中形成了少量的高分子质量的有机物种,覆盖了部分的碱活性中心,降低

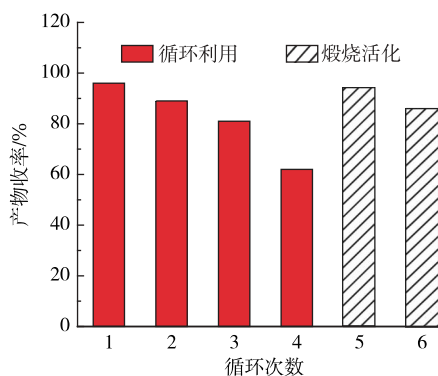


图 8 SC-750 在缩合反应中的循环利用和活化再生

Fig.8 The recycling and regeneration experiments of condensations for SC-750

了催化剂的整体活性。以再煅烧的方式对回收使用的 SC-750 进行活化,煅烧完毕后归属于有机组分的特征吸收峰消失(图 9),且催化活性恢复到新鲜催化剂的水平(图 8)。综上所述,由于 SC-750 催化剂不含碳组分,可通过煅烧的方式快捷地实现催化剂的活化再生,而再生型催化剂具有和新鲜催化剂相媲美的催化活性。

3 结 论

以食用型小龙虾的厨余垃圾为原料,通过高温煅烧的方法制备出具有中强度碱性中心的氧化钙型固体碱,该催化剂具有较高的碱量和适宜的碱强度,在多种底物的 Knoevenagel 缩合反应中表现出极高的催化活性。由于催化剂不含碳材料,通过再煅烧可方便快捷地实现催化剂的再生。以虾壳废弃物制备固体碱催化剂具有原料来源广、可再生、操作简单易行、碱性位点丰富等优点,对高值化利用废弃生物质具有重要的探索意义。

参考文献:

- [1]NIRMAL N P, SANTIVARANGKNA C, RAJPUT M S, et al. Trends in shrimp processing waste utilization: an industrial prospective[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 103: 20-35.
- [2]刘文柱,唐克华,李硕. 桐壳灰固体碱催化剂的制备及其催化桐油甲酯化[J]. 林产化学与工业, 2017, 37(4): 73-80.
- [3]SHEN F, FU J Y, ZHANG X, et al. Crab shell-derived lotus rootlike porous carbon for high efficiency isomerization of glucose to fructose under mild conditions[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(4): 4466-4472.
- [4]LIU L, LI L Y, YANG Y C, et al. Fast ion channels for crab shell-based electrolyte fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(29): 15370-15376.
- [5]TAREQUE O W, LI Q, MULKA R, et al. Calcified shrimp waste supported Pd NPs as an efficient catalyst toward benzene destruction[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(1): 486-497.
- [6]蔡钊,张彬彬,林静,等. 酯交换制生物柴油的 CaO 固体碱催化剂[J]. 物理化学学报, 2008, 24(10): 1817-1823.
- [7]ZHANG X L, WEI S W, ZHAO X Y, et al. Preparation of mesoporous CaO-ZrO₂ catalysts without template for the continuous synthesis of glycerol carbonate in a fixed-bed reactor[J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 590: 117313.
- [8]THITSARTARN W, KAWI S. An active and stable CaO-CeO₂ catalyst for transesterification of oil to biodiesel[J]. Green Chemistry, 2011, 13(12): 3423.
- [9]WANG Y, HUANG W Y, CHUN Y, et al. Dispersion of potassium nitrate and the resulting strong basicity on zirconia[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(2): 670-677.
- [10]薛冰,刘香梅,李秋雨,等. 氨气功能化活性炭高效催化脑文格缩合反应[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2018, 30(3): 34-40.
- [11]魏一伦,曹毅,朱建华,等. MgO/SBA-15 固体碱介孔材料的研制[J]. 无机化学学报, 2003, 19(3): 233-239.
- [12]郭登峰,刘红,刘准,等. 固体碱催化剂 KF/Al₂O₃ 催化合成乙二醇丁醚[J]. 南京理工大学学报(自然科学版), 2011, 35(1): 122-126.

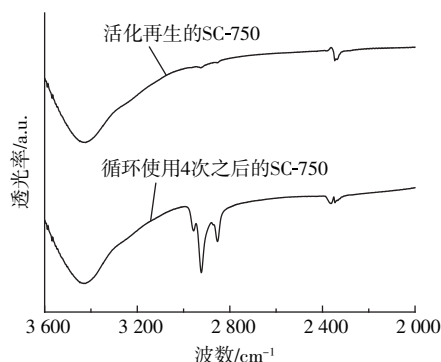


图9 循环使用4次和活化再生的SC-750的红外吸收光谱

Fig.9 FT-IR spectra of 4th recycled SC-750 and regenerated SC-750

(责任编辑:谭晓荷)