

固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化蔗糖制备 乙酰丙酸乙酯

刘 娣, 林 鹿, 彭林才

(华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 采用沉淀-浸渍法制备了一系列不同焙烧温度的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂, 考察了其催化转化蔗糖制备乙酰丙酸乙酯的反应活性。反应过程条件如催化剂用量、反应温度、反应时间以及催化剂重复使用对产物得率的影响进行了研究。结果表明合适的工艺条件为: 催化剂焙烧温度 600°C 、催化剂添加的质量分数为 2.5%、反应温度 200°C 和反应时间 2 h。该条件下蔗糖几乎完全转化, 乙酰丙酸乙酯得率(摩尔分数)最高达 36.6%。回收的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂焙烧后在多次重复使用过程中仍然表现出较好的催化活性。X 射线衍射仪(XRD)和 NH_3 -程序升温脱附法(NH_3 -TPD)分析表明, 随着重复使用次数的增加, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的晶形结构基本保持不变, 酸强度和总酸量稍微有所下降, 主要酸性仍保留。本研究为生物质基化学品乙酰丙酸乙酯的制备提供了一条有效的、环境友好的途径。

关键词: 蔗糖; 乙醇; 乙酰丙酸乙酯; $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$; 催化

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)07-0045-05

Conversion of sucrose to ethyl levulinate catalyzed by solid acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

LIU Di, LIN Lu, PENG Lin-cai

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A series of solid acid catalysts $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ with different calcination temperature are prepared by precipitation and impregnation method for ethyl levulinate production from sucrose in ethanol. The effects of various reaction parameters such as catalyst dosage, reaction temperature, reaction time and catalyst reuse cycle on the yield of product are studied. The results show that the sucrose is completely consumed and the yield of ethyl levulinate can reach ca. 36.6 mol%. The optimum parameters are shown as follows: 600°C of catalyst calcination temperature, 2.5 wt% of catalyst dosage, 200°C of reaction temperature and 2 h of reaction time. The recovered catalyst after calcination is found to remain high catalytic activity after being reused five times. XRD and NH_3 -TPD results indicate that, with the increase in the times of reuse, catalyst crystallization structure is preserved. The acid strength and total amounts of acid decrease slightly. But the main acidity of catalyst is still unchanged. This research provides an effective and environmental friendly way for the production of the biomass-based chemicals like ethyl levulinate.

Key words: sucrose; ethanol; ethyl levulinate; $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$; catalysis

随着能源危机的日益严重和不可再生资源的迅速消耗, 利用绿色的可再生生物质资源代替石油作为原料生产重要的化工产品具有非常重要的战略意义^[1]。蔗糖是自然界中分布最广的二糖, 其全球年产量约为 12.4 千万 t^[2], 同时也是一种相对稳定、纯净、廉价的可再生天然有机化合物, 以蔗糖为原料合成众多高附加值的产品是生物质转化利用的重要部分之一。在众多的转化途径中, 一个非常有吸引力的方式是在醇类溶剂中直接用固体酸催化其转化成乙酰丙酸乙酯。该方法的优点是生产工艺简单, 产物乙酰丙酸乙酯容易从反应混合物中通过蒸馏分离获得, 剩余未反应的乙醇可以回收再利用, 且与在水中反应相比, 可以最大限度地减少废水的处理和排

放, 生产工艺符合绿色化工发展的宗旨^[3]。产物乙酰丙酸乙酯具有水果芳香气味, 广泛应用于涂料、黏合剂、香料、增塑剂和医药等工业中^[4], 另外也可作为多种燃料的添加剂^[5]。

利用生物质直接制备乙酰丙酸酯是 1987 年由西德联邦林产木材经济研究学院的木材化学工艺研究所首次发现报道^[6]。随后有一些采用蔗糖、木质纤维生物质以及农林废弃物作为原料制备乙酰丙酸酯的研究报道, 但收率都不高, 且主要集中在用无机液体酸, 尤其是稀硫酸作为催化剂^[3,7]。无机液体酸催化的反应时间较短, 但是也会产生一些严重的问题, 例如: 对设备腐蚀严重, 要求昂贵的材料作为反应器; 大量的乙醇分子间脱水生成乙醚, 导致乙醇

收稿日期: 2011-03-31

基金项目: 国家自然科学基金(50776035, U0733001); 国家科技支撑计划项目(2007BAD34B01); 国家“973”计划项目(2010CB732201)

作者简介: 刘娣(1987-), 女, 硕士生; 林鹿(1962-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事植物资源化学与生物质转化利用的研究, 通讯联系人, lclulin@scut.edu.cn。

回收量减少;反应后的废酸需要中和处理等。因此,非常有必要寻找一类能克服以上缺点且反应活性高的环境友好催化剂。

固体酸催化剂具有制备方法简单、易分离和不腐蚀设备、环境友好等优点,已广泛应用催化脱水、烷基化、异构化、酯化、裂解等反应过程中。硫酸化的金属氧化物在有机合成反应尤其在酯化反应中显示出非常高的活性和较好的热稳定性,因而格外受到国内外科技工作者的青睐^[8-10]。笔者采用沉淀-浸渍法制备了一系列不同焙烧温度的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂,并将其应用于乙醇体系中催化蔗糖转化成乙酰丙酸乙酯,并考察不同反应条件以及催化剂重复使用效果对乙酰丙酸乙酯得率的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

蔗糖,上海试剂一厂;乙酰丙酸乙酯,上海晶纯试剂有限公司; $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,上海晶纯试剂有限公司;浓氨水,广州化学试剂厂;浓硫酸,衡阳市凯信化工试剂有限公司;无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司;去离子水用于所有实验。

1.2 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的制备

将一定量的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 按质量浓度约为 100 g/L 溶于蒸馏水中,不断搅拌并加入浓氨水(质量分数约 25% ~ 28%)至 $\text{pH} = 9$,继续搅拌 0.5 h,然后在室温条件下陈化 24 h。过滤、洗涤至无 Cl^- ,然后 110°C 干燥 24 h 后研细。用 0.5 mol/L 硫酸按 15 mL/g 的比例浸渍搅拌 1 h,过滤, 110°C 干燥 24 h,最后在 300、400、500、600 $^\circ\text{C}$ 和 700 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 3 h 制得相应 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸催化剂。

1.3 乙酰丙酸乙酯的制备

取 2.5 g 蔗糖和一定量的固体酸催化剂以及 50 mL 无水乙醇加入到 100 mL Parr 高压反应釜中。在搅拌速度为 500 r/min、一定温度下加热进行反应。

待反应结束后取出反应釜,浸入冰水浴中冷却至室温。取出样品,过滤分离得到液体产物和固体物。液体产物经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后测定蔗糖和乙酰丙酸乙酯含量。固体物在 500 $^\circ\text{C}$ 下焙烧 5 h 去除腐殖质后为回收的催化剂,多次使用考察其重复使用效果。

1.4 产物分析

乙酰丙酸乙酯含量采用装配 HP-5 毛细管柱 (30.0 m \times 320 μm \times 0.25 μm) 的 Agilent 6890 气相色谱仪测定,测试条件:进样口温度 250 $^\circ\text{C}$;检测器 FID 温度 270 $^\circ\text{C}$;初始柱温 50 $^\circ\text{C}$,停留 4 min 后,以 40 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率程序升温至 250 $^\circ\text{C}$,保持 1 min。蔗糖含量采用戴安公司 ICS-3000 型离子色谱仪分析检测;CarboPac PA1 分析柱 (2 mm \times 250 mm);IPAD 积分安培检测器。蔗糖转化率和乙酰丙酸乙酯得率分别按式(1)和式(2)计算。

$$\text{蔗糖转化率}(\%) = \frac{\text{初始蔗糖摩尔数} - \text{反应后蔗糖摩尔数}}{\text{初始蔗糖摩尔数}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{乙酰丙酸乙酯得率}(\%) = \frac{\text{生成的乙酰丙酸乙酯摩尔数}}{2 \times \text{初始蔗糖摩尔数}} \times 100\% \quad (2)$$

1.5 催化剂表征

采用德国 BrukerD8 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测试。仪器条件为 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 2θ 为 20 $^\circ$ ~ 80 $^\circ$,步长 0.02 $^\circ$,扫描速度 3 $^\circ/\text{min}$ 。

采用麦克 II 2920 全自动程序升温化学吸附仪进行 NH_3 -TPD 酸性测试,热电导检测器。测试样品用量约 0.2 g。在氦气流下,室温程序升温至 600 $^\circ\text{C}$ (15 $^\circ\text{C}/\text{min}$),保持 30 min 后降温至 100 $^\circ\text{C}$ 开始吸附氨 60 min,接着用氦气吹扫 30 min 至无物理吸附氨,然后程序升温 (15 $^\circ\text{C}/\text{min}$) 至 600 $^\circ\text{C}$,记录脱附量。

常压、无任何稀释气体的条件下,催化剂单程转化率为 35% ~ 50%,异丁烯单程收率可达到 34%;催化剂的稳定性较好。

参考文献

- [1] 贾立山. 汽油添加剂醚类的生产工艺[J]. 石油化工,1995,24(1):57-63.
- [2] 汪哲明,阎子峰. 丁烯异构化催化剂进展[J]. 石油化工,2002,31(4):311-315. ■

(上接第 44 页)

3 结语

(1) 成功合成了 YZ-2 型催化剂原粉,合成的样品具有较高的结晶度和较好的稳定性。通过微反评价装置对成型的催化剂进行了异构化性能评价。

(2) 评价结果表明:合成的 YZ-2 型催化剂在正丁烯异构化反应中催化性能优异,催化剂在质量空速为 1.0 h⁻¹、反应温度为 320 ~ 380 $^\circ\text{C}$ 、反应压力为

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 XRD 分析

图1为在不同温度下焙烧3 h的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂的 XRD 谱图。由图1可见, 500℃以下焙烧的催化剂未出现明显的晶体衍射峰, ZrO_2 主要以无定形形式存在; 当焙烧温度为 500℃时, 有很少量的晶相产物四方相 ZrO_2 生成; 随着焙烧温度的增加, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 晶化程度逐渐趋于完全, 进一步提高焙烧温度至 700℃, 会促进四方相的 ZrO_2 向单斜相转变, 出现一定的单斜相 ZrO_2 。这些现象说明焙烧温度对催化剂的晶形结构形成影响明显, 从而可能影响其催化活性。

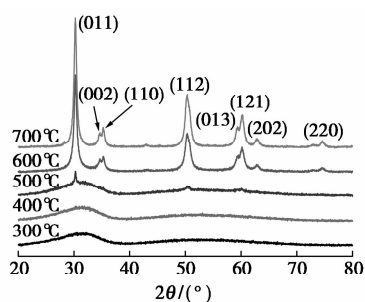


图1 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 在不同温度下焙烧 3 h 的 XRD 谱图

2.2 焙烧温度对乙酰丙酸乙酯得率的影响

在蔗糖质量分数为 5%、催化剂质量分数为 5%、反应温度为 200℃、反应时间为 2 h 时, 不同焙烧温度的催化剂对乙酰丙酸乙酯得率的影响如图 2 所示。由图 2 可见, 随着焙烧温度的升高, 乙酰丙酸乙酯得率先逐渐增加, 随后出现稍微降低的趋势。当焙烧温度低于 500℃时, 在催化剂表面较难形成活性中心, 导致催化活性不高; 当焙烧温度为 600℃时乙酰丙酸乙酯得率达到最大, 表现出较强的催化活性, 可能是因为该温度下焙烧的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸具有更多的表面酸位, 酸性最强。焙烧温度过高, 为 700℃时, 与 ZrO_2 弱结合的 SO_4^{2-} 会出现一定

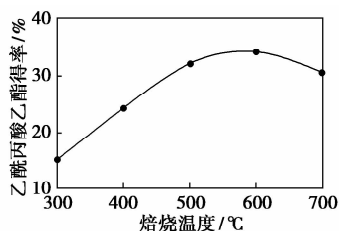
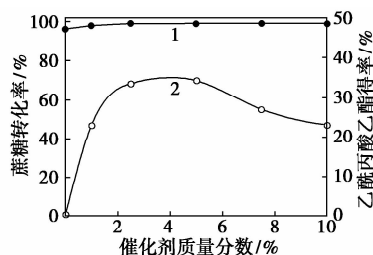


图2 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 焙烧温度对乙酰丙酸乙酯得率的影响

程度上的脱附, 使酸中心数目减少, 从而导致催化效果有所下降。该结果结合 XRD 分析结果表明, 四方相晶形结构完善的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 固体酸有利于反应的进行, 表现出最佳的催化活性。因此, 选择在 600℃焙烧 3 h 的固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 用于该反应。

2.3 催化剂用量的影响

在蔗糖质量分数为 5%、反应温度为 200℃、反应时间为 2 h 时, 考察不同催化剂用量对蔗糖转化率和乙酰丙酸乙酯得率的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 在有无催化剂的情况下, 大部分蔗糖都会消耗。这是因为蔗糖很容易与乙醇发生脱水反应生成中间产物糖苷, 而糖苷的进一步降解生成乙酰丙酸乙酯是该反应的关键步骤之一。可以看出, 当不添加催化剂时, 基本上没有乙酰丙酸乙酯生成; 随着催化剂用量的增加, 乙酰丙酸乙酯得率呈先增加后逐渐降低趋势, 当催化剂质量分数为 2.5% 时, 乙酰丙酸乙酯得率(摩尔分数)达到 30%, 再增加其用量, 产品收率增加的幅度很小。在一定范围内, 随着催化剂用量的加大, 其提供的酸活性中心增多, 缩短了反应达到平衡所需的时间, 有利于反应的进行, 但催化剂增加到一定程度后, 再增加催化剂用量, 得率反而下降。这可能是因为加入过多的固体催化剂会使一些产物吸附在其表面, 导致液体产物测试结果变小。综合考虑, 选择固体酸催化剂质量分数为 2.5% 较为适宜。



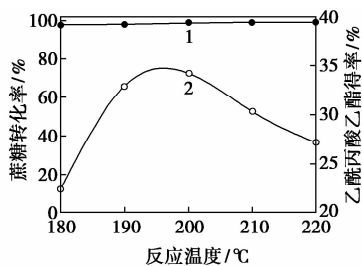
1—蔗糖; 2—乙酰丙酸乙酯

图3 催化剂用量对蔗糖转化率和乙酰丙酸乙酯得率的影响

2.4 反应温度的影响

在蔗糖质量分数为 5%、催化剂质量分数为 2.5%、反应时间为 2 h 时, 不同反应温度对蔗糖转化率和乙酰丙酸乙酯得率的影响如图 4 所示。由图 4 可见, 在本实验的温度范围内, 蔗糖基本上都是完全转化的。随着反应温度的升高, 乙酰丙酸乙酯得率先增大后减小。当反应温度在 190~200℃时, 能保持较高、较稳定的乙酰丙酸乙酯得率。继续升高反应温度, 产物得率逐渐下降。这可能是因为在这较

高的反应温度下,乙酰丙酸乙酯较不稳定,易发生聚合等一些副反应。可见,虽然升高温度能加快化学反应速率,但是过高的温度对反应也是不适宜的。

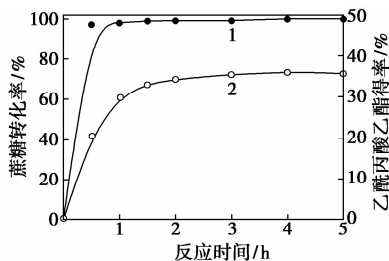


1—蔗糖;2—乙酰丙酸乙酯

图 4 反应温度对蔗糖转化率和乙酰丙酸乙酯得率的影响

2.5 反应时间的影响

在蔗糖质量分数为 5%、催化剂质量分数为 2.5%、反应温度为 200℃ 时,考察催化转化蔗糖成乙酰丙酸乙酯随反应时间的降解规律,结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,反应底物蔗糖在较短的时间内基本全部转化。在反应的初始阶段,乙酰丙酸乙酯得率明显增加,2 h 后乙酰丙酸乙酯得率趋于平缓,基本上达到化学转化平衡。



1—蔗糖;2—乙酰丙酸乙酯

图 5 反应时间对蔗糖转化率和乙酰丙酸乙酯得率的影响

2.6 催化剂重复使用效果

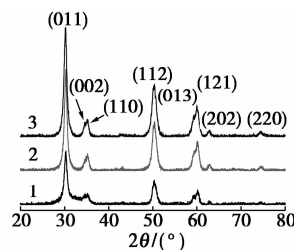
长期可重复使用性是固体催化剂能在实际中应用的一个重要特性。反应后,固体催化剂是过滤分离回收。由于在反应过程中产生的黑色腐殖质吸附在固体催化剂表面,因此在使用前催化剂先在 500℃ 下焙烧 5 h 去除表面吸附的腐殖质。在相同的反应条件下,考察催化剂重复使用次数对乙酰丙酸乙酯得率的影响。由表 1 可知,所制备的固体酸催化剂具有非常好的可重复使用性,多次使用中仍保持较高的催化活性,重复使用 5 次,乙酰丙酸乙酯得率(摩尔分数)为 29.5%,与新制备的催化剂相比,仅下降 19%。

表 1 催化剂重复使用次数对乙酰丙酸乙酯得率的影响

重复使用次数	1	2	3	4	5
乙酰丙酸乙酯得率 / %	34.2	36.6	33.8	33.3	29.5

2.7 使用前后催化剂表征

用 XRD 和 NH₃-TPD 对使用前后固体酸催化剂的结构和酸性进行表征对比。由图 6 的 XRD 谱图可以看出^[11],在 30.2° 和 50.6° 都存在明显的四方相 ZrO₂ 衍射峰,随着使用次数的增加,峰强度有所增加,说明催化剂在使用后,经过焙烧,晶化程度更加完全,而催化剂结构基本保持不变,仍然具有良好的分散性。



1—使用前的催化剂;2—第 1 次使用后;3—第 5 次使用后

图 6 使用前后固体酸 SO₄²⁻/ZrO₂ 的 XRD 谱图

使用前后固体酸催化剂的 NH₃-TPD 谱图及其酸量如图 7 所示。一般地,脱附峰温度越高表示催化剂酸性越强,总峰面积越大表示总酸量越多。由图 7 可以看出,使用前后的催化剂在 500 ~ 600℃ 之间均出现明显的脱附峰,表明都具有较强酸位。但是随着使用次数的增加,最高峰温度是稍微降低的,说明酸强度存在一定程度的降低。总酸量随着次数的增加也是逐渐降低的,重复使用 5 次后总酸量从使用前的 0.57 mmol/g 降到 0.49 mmol/g。这可能是由于催化剂在多次使用中 SO₄²⁻ 的流失而导致表面酸中心强度降低,总酸量也相对减少^[12]。然而,催化剂 SO₄²⁻/ZrO₂ 的大部分酸性是保留的,这与它在多次使用中仍保持较高催化活性的结果是相一致的。

催化剂	酸量 / mmol · g ⁻¹
1 使用前	0.57
2 第①次使用后	0.56
3 第⑤次使用后	0.49

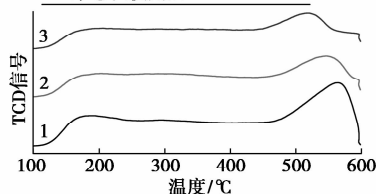


图 7 使用前后固体酸 SO₄²⁻/ZrO₂ 的 NH₃-TPD 谱图及其酸量

2.8 蔗糖转化生成乙酰丙酸乙酯反应的可能机理

蔗糖转化生成乙酰丙酸乙酯是一个复杂的反应过程^[13-14]。在乙醇体系中,蔗糖乙醇解生成乙基葡萄糖苷和乙基果糖苷,而乙基葡萄糖苷会发生异构

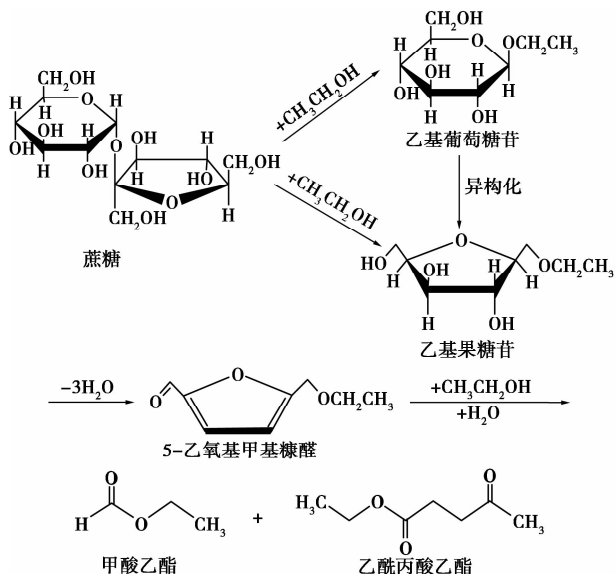


图8 蔗糖转化生成乙酰丙酸乙酯反应的可能机理

化过程,转变为乙基果糖苷,然后在一定条件下脱去三分子水生成5-乙氧基甲基糠醛,并进一步转化为乙酰丙酸乙酯和甲酸乙酯。其可能的机理如图8。

3 结语

研究表明固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 应用于催化转化蔗糖制备乙酰丙酸乙酯是可行的。采用沉淀-浸渍法于 600°C 下焙烧制备的催化剂对该反应具有较好的催化活性。得到的合适工艺条件为:催化剂质量分数 2.5%、反应温度 200°C 和反应时间 2 h。该条件下蔗糖几乎完全转化,乙酰丙酸乙酯得率(摩尔分数)达 36.6%。使用后的催化剂通过过滤容易分离获得,经过焙烧后,在多次重复使用过程中仍然表现出较好的催化活性。本研究为生物质基化学品乙酰

丙酸乙酯的制备提供了一条有效的、环境友好的途径。

参考文献

- [1] Bozell J J, Patel M K. Feedstocks for the future-biorefinery production of chemicals from renewable carbon [M]. New York: ACS Symp Ser, 2006, 921: 40-51.
- [2] May A G. Future directions for the sugar industry [J]. Int Sugar J, 2001, 103(1233): 378-384.
- [3] Bozell J J. Chemicals and materials from renewable resources [M]. Washington DC: ACS Symp Ser, 2001, 784: 51-63.
- [4] Khusnutdinov R I, Baiguzina A R, Smirnov A A, et al. Furfuryl alcohol in synthesis of levulinic acid esters and difurylmethane with Fe and Rh complexes [J]. Russ J Appl Chem, 2007, 80(10): 1687-1690.
- [5] Hayes D J. An examination of biorefining processes, catalysis and challenges [J]. Catal Today, 2009, 145(1/2): 138-151.
- [6] Garves K. Acid catalyzed degradation of cellulose in alcohols [J]. J Wood Chem Technol, 1988, 8(1): 121-134.
- [7] Le Van Mao R, Zhao Q, Dima G, et al. New process for the acid-catalyzed conversion of cellulosic biomass (AC3B) into alkyl levulinates and other esters using a unique one-pot system of reaction and product extraction [J]. Catal Lett, 2011, 141(2): 271-276.
- [8] Ardizzone S, Bianchi C L, Ragaini V, et al. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ catalysts for the esterification of benzoic acid to methyl benzoate [J]. Catal Lett, 1999, 62(1): 59-65.
- [9] 何柱生, 赵立芳. 分子筛负载 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 催化合成乙酰丙酸乙酯的研究 [J]. 化学研究与应用, 2001, 13(5): 537-539.
- [10] 王树清, 高崇, 李亚芹. 强酸性阳离子交换树脂催化合成乙酰丙酸丁酯 [J]. 上海化工, 2005, 30(4): 14-16.
- [11] 闫智培, 林鹿. Ru/C 催化生物质基乙酰丙酸合成 γ -戊内酯的研究 [J]. 林产化学与工业, 2010, 30(1): 11-16.
- [12] 于荟, 朱银华, 刘畅, 等. 新型介孔 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 固体酸的制备及其催化酯化性能 [J]. 催化学报, 2009, 30(3): 265-271.
- [13] 吴晓宇, 吕秀阳, 陈天, 等. 近临界甲醇中稀硫酸催化葡萄糖醇解反应动力学 [J]. 化工学报, 2010, 61(10): 2585-2589.
- [14] Ishikawa Y, Saka S. Chemical conversion of cellulose as treated in supercritical methanol [J]. Cellulose, 2001, 8(3): 189-195. ■

《现代化工》“海外纵横”栏目征稿启事

《现代化工》“海外纵横”主要介绍国外某一国家或地区热点科研领域的开发应用状况、开发方向,或某一行业的发展现状、发展方向和问题探讨,以及有突出表现的国外公司的科研动态和研发经验等。

有意投稿的作者,请与“海外纵横”栏目编辑童志勇联系,以确定合适的主题和格式。联系电话: 010-64444105-839, e-mail: tongzy@cheminfo.gov.cn。(本刊编辑部)