

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2019.03.001

SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化葡萄糖 制备乳酸甲酯的研究



WANG Zhen

王珍^{1,2}, 黄元波^{1,2}, 郑云武^{1,2}, 王继大^{1,2}, 郑志锋^{1,3*}

(1. 林业生物质资源高效利用技术国家地方联合工程研究中心; 西南地区林业生物质资源高效利用国家林业和草原局重点实验室; 云南省生物质能源国际联合研究中心; 西南林业大学, 云南昆明 650224; 2. 西南林业大学材料科学与工程学院, 云南昆明 650224; 3. 厦门市农业生物质高值化技术重点实验室; 福建省生物质清洁高价值技术工程研究中心; 厦门大学能源学院, 福建厦门 361102)

摘要: 以 γ -Al₂O₃ 为载体, 采用浸渍法制备了 SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 探讨工艺参数(反应温度、反应时间、催化剂用量)对葡萄糖催化转化制备乳酸甲酯的影响, 并对催化剂的重复使用性能以及放大实验进行探索, 同时采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)、氮气吸附-脱附、温度程序脱附(NH₃-TPD)等对 SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂进行了表征, 结果表明: 金属 Pt 和 SnO₂ 均匀地分散到 γ -Al₂O₃ 载体上, 催化剂体系同时具有 B 酸和 L 酸的分布, 比表面积为 117.08 m²/g, 孔容为 0.23 cm³/g, 孔径为 6.54 nm, 催化活性明显。当催化剂用量(以葡萄糖质量计)为 10%、葡萄糖与甲醇料液比为 1:10(g:mL)、反应温度 220 °C、反应 10 h 的条件下, SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ 表现出较高催化活性, 葡萄糖转化率为 92.63%, 乳酸甲酯选择性高达 20.08%, 且催化剂表现出良好的重复使用性能和放大稳定性, 重复使用 3 次时, 葡萄糖转化率仍达 88.43%, 乳酸甲酯选择性达 19.27%; 物料投加量放大 10 倍时, 葡萄糖转化率仍达 86.27%, 乳酸甲酯选择性达 18.71%。

关键词: 乳酸甲酯; SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃; 载体; 葡萄糖; 甲醇

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2019)03-0000-00

引文格式: 王珍, 黄元波, 郑云武, 等. SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化葡萄糖制备乳酸甲酯的研究[J]. 林产化学与工业, 2019, 39(3): 0-0.

Preparation of Methyl Lactate from Glucose using SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ Catalyst

WANG Zhen^{1,2}, HUANG Yuanbo^{1,2}, ZHENG Yunwu^{1,2}, WANG Jida^{1,2}, ZHENG Zhifeng^{1,3}

(1. National-Local Joint Engineering Research Center for Highly-Efficient Utilization Technology of Forest Biomass Resources; Key Laboratory for Highly-Efficient Utilization of Forest Biomass Resources in the Southwest China, National Forestry and Grassland Administration; Yunnan Provincial International Joint Research Center for Bioenergy, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2. School of Materials Science & Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 3. Xiamen Key Laboratory of High-valued Conversion Technology of Agricultural Biomass; Fujian Engineering and Research Center of Clean and High-valued Technologies for Biomass; College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts were prepared by impregnation method using γ -Al₂O₃ as supporter. The effects of reaction parameters, including reaction temperature, reaction time and amount of catalyst, on the catalytic conversion of glucose to methyl

收稿日期: 2019-02-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(31670599); 云南省可再生能源发展专项资金项目(云财产业[2015]86号); 云南省教育厅研究生科技创新项目(No. 2018Y130)

作者简介: 王珍(1992—), 女, 山西忻州人, 硕士生, 主要从事生物质催化热解制备化学品的研究工作; **E-mail:** wangzhen92517@163.com

* 通讯作者: 郑志锋(1975—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质能源与材料领域的科研与教学工作; **E-mail:** zhifeng.zheng@xmu.edu.cn.

lactate (MLA) were investigated. The reusability of the catalysts and the scale-up experiments were also explored. $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption, temperature programmed desorption ($\text{NH}_3\text{-TPD}$). The results showed that the metal Pt and SnO_2 were uniformly dispersed on the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supporter. The catalyst system had the distribution of B and L acid sites at the same time. The surface area was $117.08\text{ m}^2/\text{g}$, the pore volume was $0.23\text{ cm}^3/\text{g}$, and the pore diameter was 6.54 nm . $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ exhibited high catalytic activity with the conversion of 92.63% for glucose and the selectivity of 20.08% for methyl lactate when the catalyst dosage 10%, the ratio of glucose to methanol 1:10 (g:mL), the reaction temperature $220\text{ }^\circ\text{C}$ and the reaction time 10 h. The catalyst exhibited good reusability and amplification stability. The conversion of glucose and selectivity of methyl lactate were 88.43% and 19.27% after reusing for three times, 86.27% and 18.71% respectively when the dosage of materials increased 10 times.

Key word: methyl lactate; $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; support; glucose; methanol

木质纤维素是最廉价和最丰富的可再生资源^[1],通过系列手段可将其转化为高附加值的化学品和燃料,是实现木质纤维素高附加值利用的重要手段,而葡萄糖是纤维素的模型化合物。乳酸甲酯 (MLA)作为合成聚乳酸 (PLA)的原材料和绿色溶剂,在生活用品、医药、化妆品等领域有着广泛应用^[2-3],还可作为高沸点溶剂、洗净剂、除草剂等^[4]。传统乳酸甲酯的合成通常是在浓硫酸催化作用下,通过碳水化合物发酵制备的乳酸与甲醇发生酯化反应而制得的。由于传统发酵法制备乳酸存在产物分离困难、反应周期长、收率低、生产成本高昂、工艺复杂以及副产物产量大等问题^[5],且酯化过程使用浓硫酸做作催化剂,也存在设备腐蚀、环境污染等问题^[6]。因此,通过非液体酸催化转化碳水化合物来制备乳酸甲酯近些年受到广泛关注。其实,葡萄糖在近临界温度的甲醇溶剂(甲醇超临界温度为 $240\text{ }^\circ\text{C}$)中,在无任何催化剂时即可产生乳酸甲酯^[7],此时甲醇既是溶剂,亦是反应物,但其产率较低。 SnCl_2 、 SnCl_4 、 InCl_3 等均相催化剂可用来制备乳酸甲酯^[12-13],但是存在分离困难的缺点。因此,非均相催化剂近些年研究增多,制备乳酸甲酯的常用非均相催化剂有固体酸^[8]、离子交换树脂^[9]、分子筛^[10]、金属氧化物^[11-12]、金属有机框架复合固体催化剂^[13]等。其中,含 Sn 的 Lewis (L) 酸催化剂因对碳水化合物转化为乳酸/乳酸酯表现出独特的选择性而受到广泛关注^[14-15]。Holm 等^[16]研究发现,以果糖为反应底物,Sn-Beta 催化剂对乳酸甲酯的选择性可达到 44%;Li 等^[17]研究表明 Sn-MCM-41 催化剂有利于提高乳酸甲酯的选择性。但非液体酸催化碳水化合物制备乳酸甲酯时,往往需要在亚临界甲醇中反应才能获得较高的收率^[11-12,18],且固体酸表面的 L 酸、B 酸酸量直接影响到乳酸甲酯的产物分布^[8,19],L 酸催化剂 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化的主产物只有乳酸甲酯,且其收率随 L 酸量的减少而降低。添加助剂(如有机碱)或另一组分可较好地协同 Sn 催化碳水化合物转化制备乳酸甲酯^[20-22]。因此,本研究采用具有典型 L 酸的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体,采用浸渍法制备 $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,通过金属 Pt 的负载使 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂既有 L 酸又有 B 酸,再负载 SnO_2 催化以期促进乳酸甲酯的生成;对催化剂的结构进行了分析与表征,并以葡萄糖为原料,考察了催化工艺条件对乳酸甲酯转化的影响,以为葡萄糖催化转化制备乳酸甲酯提供参考。

1 实验

1.1 原料与试剂

氯铂酸,国药集团化学试剂有限公司;五水合四氯化锡,上海赫四维化工有限公司;葡萄糖、氢氧化钠,广东西陇科学股份有限公司。甲醇,广东光华科技股份有限公司。上述试剂均为分析纯。催化剂载体活性氧化铝,郑州金泰干燥剂有限公司。

1.2 催化剂的制备

催化剂采用分步浸渍法制备,首先将氯铂酸和五水合四氯化锡配成 5% 的溶液。将氯铂酸溶液加入到 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末中,室温搅拌浸渍 2 h, $105\text{ }^\circ\text{C}$ 加热烘干;再将五水合四氯化锡溶液加入上述干燥后的催化剂中,室温搅拌浸渍 2 h, $105\text{ }^\circ\text{C}$ 加热烘干。将浸渍干燥好的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{-SnCl}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h 进行活化,即得 $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

Pt/ γ -Al₂O₃与SnO₂/ γ -Al₂O₃催化剂制备方法与上述方法相同。将氯铂酸溶液和五水合四氯化锡溶液分别加入不同的 γ -Al₂O₃粉末中,室温搅拌浸渍2 h,105 ℃加热烘干。将浸渍干燥好的H₂PtCl₆/ γ -Al₂O₃和SnCl₄/ γ -Al₂O₃催化剂550 ℃焙烧5 h进行活化,即得Pt/ γ -Al₂O₃和SnO₂/ γ -Al₂O₃催化剂。

1.3 催化剂的表征

1.3.1 扫描电镜(SEM)分析 催化剂使用SBC-12离子溅射仪喷金,再使用日立TM3030扫描电子显微镜和牛津AZTECONE能谱仪分析催化剂表面形貌及表面元素分布。

1.3.2 X射线光电子能谱(XPS)分析 催化剂组成、元素价态使用美国Thermo Fisher公司的K-alpha X射线光电子能谱仪检测。采用Al K α 作为激发源,能量分析器的能通为50 eV,X射线功率为100 W,扫描面积为2 mm \times 0.4 mm。

1.3.3 X射线衍射(XRD)分析 催化剂的物相组成采用日本理学公司的Rigaku Ultima IV型X射线衍射仪分析,Cu K α 射线源($\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$),管电压40 kV,管电流30 mA,扫描范围为5~80°,扫描速率10(°)/min。

1.3.4 氮气吸附-脱附(BET)分析 催化剂比表面积与孔结构采用N₂吸附法在美国Micromeritics公司的ASAP 2020 HD 88型物理吸附仪上测定。吸附气体为氮气,以低温静态容量法测定N₂吸附脱附量,测试前于300 ℃脱气预处理12 h,工作温度为77 K,选取相对压力(P/P_0)为0~0.995的等温吸附数据,采用BET模式计算样品的比表面积,由 P/P_0 为0.995处的氮气吸附量计算样品的孔容,采用DFT模式计算样品的孔径分布。

1.3.5 温度程序脱附(NH₃-TPD)分析 催化剂表面的总酸量和酸性分布采用美国Micromeritics公司的Auto Chem 2920化学吸附仪进行测定。催化剂先用He气流在300 ℃下预处理1 h,然后冷却到50 ℃。再以30 ℃/min的升温速率加热到500 ℃,NH₃吸附20 min,TCD检测器在线检测。

1.4 催化反应制备乳酸甲酯

实验在带聚四氟乙烯内衬的反应釜中进行,反应釜容积为50 mL。实验过程如下:将0.1 g催化剂和1 g葡萄糖(催化剂用量为10%)放入反应釜,加入10 mL甲醇混合均匀。反应釜密闭后放置于烘箱中逐渐升温至所需温度,并此温度下保温一定时间进行催化反应。反应结束后,冷却至室温出料。

1.5 产物分析测定

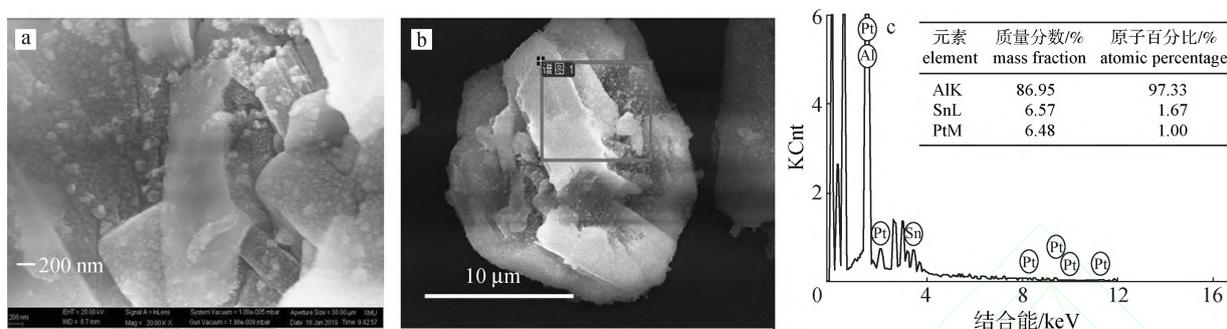
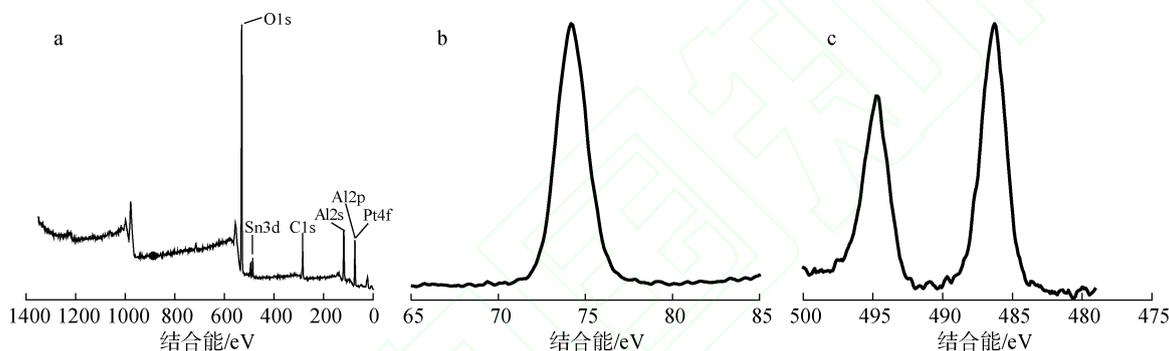
移取反应原液1 mL,用孔径0.22 μm 的有机滤膜进行过滤。过滤后反应产物使用美国Thermo-fisher气相色谱-质谱仪进行检测。气相条件:色谱柱型号为DB-5,分流比20:1,高纯氦为载气,进样量1 μL 。升温程序为:50 ℃保持2 min,5 ℃/min升到260 ℃,保温2 min。质谱条件:电离方式为EI;轰击能量为70 eV;扫描质量范围为30~500 u;离子源温度230 ℃。乳酸甲酯选择性用面积归一法计算:乳酸甲酯选择性 = 乳酸甲酯的峰面积/全部峰面积 \times 100%。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征与性能测试

2.1.1 SEM分析 SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃催化剂的形貌见图1。从图1表观形貌以及EDS能谱可知,Pt元素和Sn元素均负载到了载体 γ -Al₂O₃上,均分布较为均匀。根据EDS能谱图明显可以看出,SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃催化剂中Pt和Sn负载比例接近理论负载比例(Pt与Sn质量比为1:1)。

2.1.2 XPS分析 SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃催化剂的XPS图见图2。其中,图2(a)是SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃催化剂X光电子全谱扫描。从图2(a)可知,SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃催化剂中主要包含Pt、Sn、Al、O、C元素,C元素主要来源于空气中吸附的有机物。图2(b)和图2(c)分别为SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃催化剂的Pt4f窄区扫描和Sn3d的窄区扫描,主要是确定对应元素的结合能位置及化学态。从图2(b)可知催化剂的Pt4f_{5/2}和Pt4f_{7/2}的结合能峰没能很好地分开,但仍可以看出,Pt以金属单质的状态存在。由图2(c)可以看出,催化剂的Sn3d_{5/2}的峰值结合能为486.5 eV,与SnO₂的标准结合能位置一致,因此Sn在催化剂中以SnO₂相存在^[23]。

a. $\times 20\ 000$; b. $\times 2000$; c. EDS 能谱图 1 $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 SEM 图Fig. 1 SEM images of $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

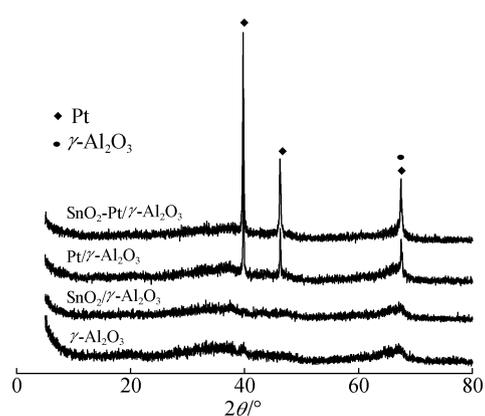
a. 全谱扫描图 wide scan spectra; b. Pt4f 窄区扫描图 Pt4f spectra; c. Sn3d 窄区扫描图 Sn3d spectra

图 2 $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XPS 图Fig. 2 XPS spectra of $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

2.1.3 XRD 分析 图 3 为 $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 图。从图 3 可以看出,在 $2\theta = 39.7^\circ$ (111)、 46.3° (200)、 67.4° (220) 处归属于金属单质 Pt 的特征衍射峰^[21];对比 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体、 $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 XRD 图可以看出,单独负载 Pt、 SnO_2 和同时负载 $\text{SnO}_2\text{-Pt}$ 后 $2\theta = 66.98^\circ$ (220) 归属于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰仍可见,但由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是无定形态,峰较宽,刚好与金属 Pt 的特征衍射峰重合。而且,无论是 $\text{SnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 还是 $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 都未见 SnO_2 的特征衍射峰,可能是 SnO_2 负载量不够。

2.1.4 BET 分析 $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布情况见图 4。从图 4 可以看出, $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂有明显的 IV 型回滞环,表明其为介孔催化剂。从比表面积和孔结构数据可知, $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的比表面积为 $117.08\ \text{m}^2/\text{g}$, 孔径为 $0.23\ \text{cm}^3/\text{g}$, 孔径为 $6.54\ \text{nm}$, 较大的比表面积以及孔径为后期葡萄糖的催化转化创造了条件^[24]。

2.1.5 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 分析 图 5 为 $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 图。从图 5 可以看出, $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 102 和 $350\ ^\circ\text{C}$ 处各有一个弱酸脱附峰和中强酸脱附峰, Al 的存在致使体系内部的酸性较强,因此 $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 B 酸和 L 酸的酸性都有分布。催化剂中 B 酸和 L 酸的比例有利

图 3 $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱图Fig. 3 XRD patterns of $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

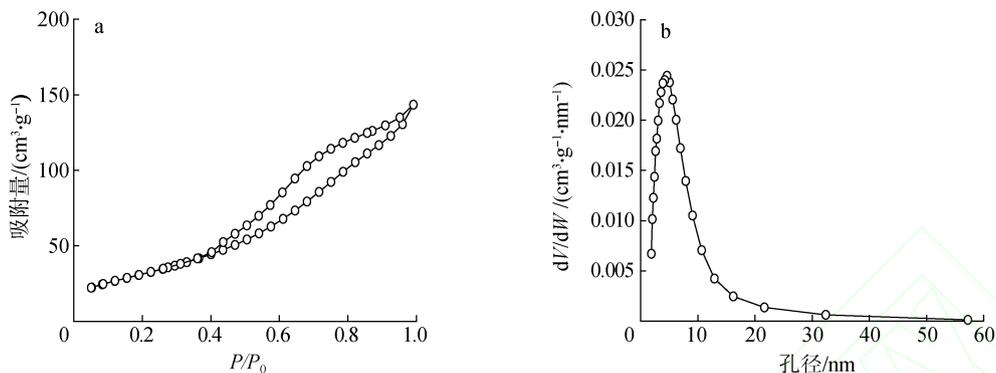


图4 SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃催化剂的N₂吸附-脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃

于乳酸甲酯的生成^[8,22]。

2.2 催化反应条件对乳酸甲酯转化的影响

2.2.1 添加催化剂 葡萄糖在反应温度 220 °C、反应时间 2 h 条件下制备乳酸甲酯,当没有添加 SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂时,葡萄糖转化率为 62.59%,乳酸甲酯选择性为 0.64%;当添加 SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂时,葡萄糖转化率为 78.22%,乳酸甲酯选择性为 14.58%。可以看出,当添加 SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂时,葡萄糖转化率由 62.59% 提高至 78.22%,乳酸甲酯选择性更是从 0.64% 提高到了 14.58%,说明同时具有 L 酸与 B 酸的 SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂能较好地促进葡萄糖的异构化,提高乳酸甲酯的选择性。

2.2.2 反应温度 葡萄糖与催化剂质量比为 10:1、反应时间 2 h(因水热反应釜限制,最高反应温度取 220 °C)条件下,反应温度对 SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂催化葡萄糖制备乳酸甲酯的影响结果见图 6。从图 6 可知,随着催化反应温度的升高,葡萄糖转化率和乳酸甲酯选择性均随之提高,较高温度催化有利于葡萄糖的分解与乳酸甲酯的生成。当反应温度从 160 °C 升高到 220 °C,葡萄糖转化率从 69.79% 提高至 78.22%,乳酸甲酯的选择性也从 8.33% 迅速提高至 14.58%。这是由于高温条件下葡萄糖吸热程度加大,热能增加,分解程度加大,同时高温下体系内部传质传热能力加大,黏度下降,内摩擦阻力降低,流动速率加

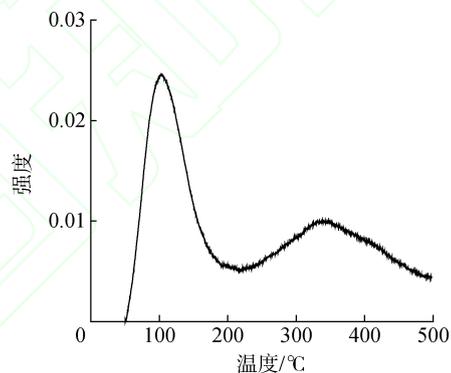


图5 SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃催化剂的NH₃-TPD图

Fig. 5 NH₃-TPD profiles of SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst

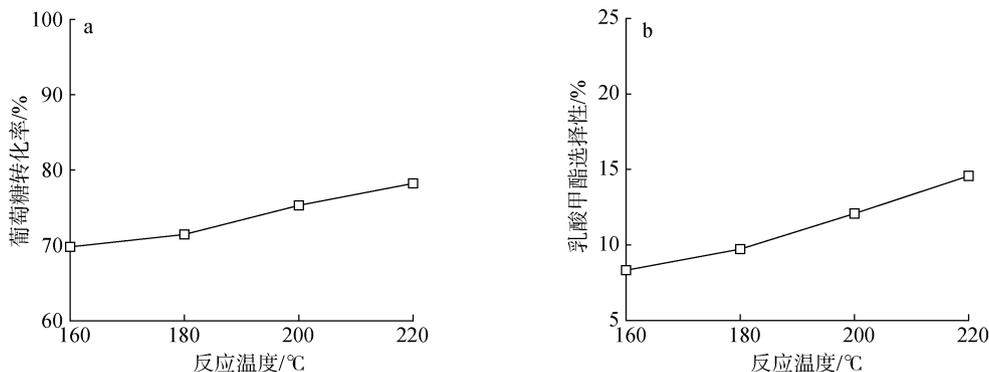


图6 反应温度对葡萄糖转化率(a)和乳酸甲酯选择性(b)的影响

Fig. 6 Effects of reaction temperature on the conversion of glucose (a) and selectivity of MLA (b)

大,提高了催化剂与葡萄糖的碰撞,使有效碰撞次数加大,因此加速了葡萄糖的转化和乳酸甲酯的生成^[25]。

2.2.3 反应时间 葡萄糖与催化剂质量比为 10:1、反应温度 220 °C 条件下,反应时间对 $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化葡萄糖制备乳酸甲酯的影响结果见图 7。从图 7(a)可知,随着催化反应时间的延长,葡萄糖的转化率整体呈上升趋势,但 4 h 以后增加趋于缓慢,当反应时间达到 12 h 时,葡萄糖转化率可达到 94.96%。从图 7(b)可知,乳酸甲酯的选择性也随催化反应时间的延长而整体呈增加趋势,但反应时间在 2~6 h 内,乳酸甲酯选择性提高比较缓慢,6~10 h 之间提高显著,当反应时间为 10 h 时其选择性最大可达 20.08%。当反应时间进一步延长时,可能由于催化剂表面失活和大量副产物的产生,葡萄糖转化率虽仍在提高,但乳酸甲酯选择性反而下降,因此实验选择反应时间 10 h。

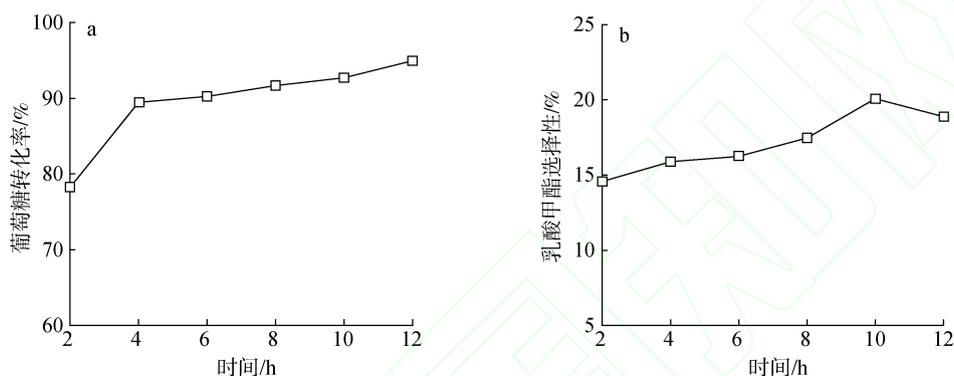


图 7 反应时间对葡萄糖转化率 (a) 和乳酸甲酯选择性 (b) 的影响

Fig. 7 Effects of reaction time on the conversion of glucose (a) and selectivity of MLA (b)

2.2.4 催化剂用量 在葡萄糖 1 g、甲醇 10 mL、反应温度 220 °C、反应时间 10 h 条件下,考察 $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂用量(以葡萄糖质量计,下同)分别为 5%、10%、20% 和 100% 时对催化葡萄糖制备乳酸甲酯的影响,结果见图 8。从图 8(a)可知,随着催化剂用量的增加,葡萄糖的转化率增加,当催化剂用量为 100% 时,其转化率可达 100%。当催化剂用量为 10% 时,乳酸甲酯的选择性达到最高为 20.08%,但继续增加催化剂用量,乳酸甲酯的选择性基本不变,这主要是因为随着催化剂用量的增加,反应体系中酸性增强,有利于葡萄糖的分解转化,葡萄糖转化率提高,但同时也产生了大量的副产物,乳酸甲酯选择性并没有得到进一步提高。

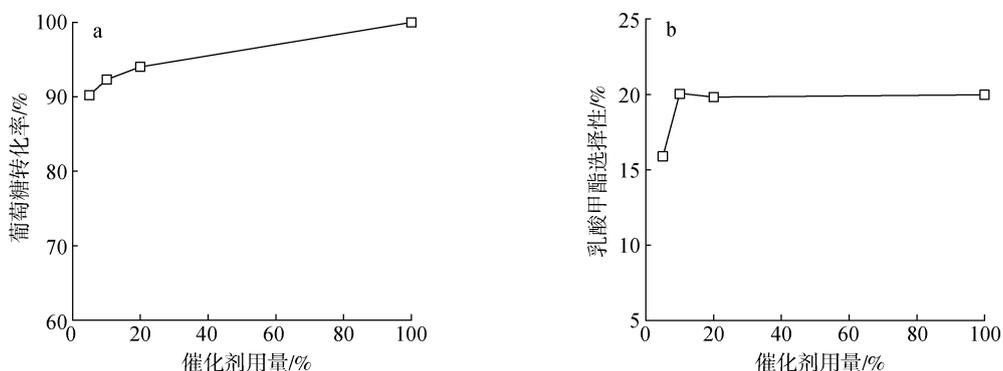


图 8 催化剂用量对葡萄糖转化率 (a) 和乳酸甲酯选择性 (b) 的影响

Fig. 8 Effects of catalysts dosage on the conversion of glucose (a) and selectivity of MLA (b)

2.3 催化剂重复使用性能

表 1 为 $\text{SnO}_2\text{-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂使用次数对其催化葡萄糖制备乳酸甲酯的影响。实验在催化剂用量 10%、葡萄糖与甲醇料液比为 1:10 (g:mL)、反应温度 220 °C、反应时间 10 h 等优化条件下进行。对

使用后的催化剂回收,并在 550 °C 下焙烧活化 5 h,再次使用。从表 1 可知,催化剂在重复使用 3 次后,葡萄糖转化率、乳酸甲酯选择性略有下降,但乳酸甲酯选择性仍能达到 19.27%,这是因为催化剂在使用后结焦积炭,造成了葡萄糖选择性和乳酸甲酯选择性略有下降。

2.4 催化剂放大稳定性

图 9 为增加物料投入量对 SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化葡萄糖制备乳酸甲酯的放大稳定性结果。实验在优化条件下进行,即催化剂用量 10%、葡萄糖与甲醇料液比为 1:10(g:mL)、反应温度 220 °C、反应时间 10 h,葡萄糖分别为 1、5 和 10 g。由图 9 可知,随着葡萄糖、甲醇、催化剂等物料投入量的增大,葡萄糖的转化率虽由 92.63% 降到了 86.27%,乳酸甲酯的选择性也从 20.08% 下降至 18.71%,但减少量并不大,由此可见 SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ 可稳定地催化葡萄糖制备乳酸甲酯。

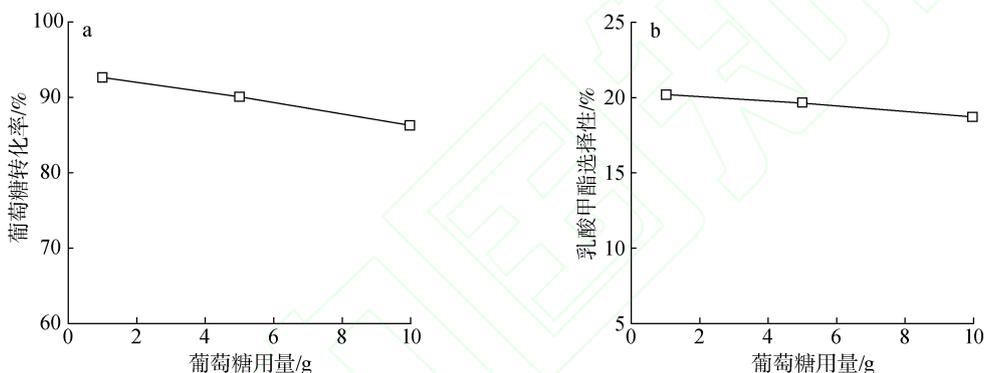


图 9 物料投加量对葡萄糖转化率 (a) 和乳酸甲酯选择性 (b) 的影响

Fig. 9 Effects of feedstock on the conversion of glucose (a) and selectivity of MLA (b)

3 结论

3.1 以 γ -Al₂O₃ 为载体,采用浸渍法制备 SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂,通过多种方法表征了催化剂结构,并考察了不同工艺条件对催化转化葡萄糖制备乳酸甲酯的影响,结果表明:SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂具有较好的催化活性,其比表面积为 117.08 m²/g,孔容为 0.23 cm³/g,孔径为 6.54 nm,且金属 Pt、Sn 均匀地分散在载体的表面,L 酸和 B 酸比例适中,有利于促进葡萄糖催化转化制备乳酸甲酯。

3.2 反应温度的升高可以有效地提高葡萄糖转化率,同时明显增加乳酸甲酯的选择性;随着反应时间的延长以及催化剂用量的增加,葡萄糖转化率明显增加,而乳酸甲酯选择性先增加后下降。当催化剂用量(以葡萄糖质量计)为 10%、葡萄糖与甲醇的料液比为 1:10(g:mL)、反应温度 220 °C、反应时间 10 h 时,该条件下葡萄糖转化率可达 92.63%,乳酸甲酯选择性达到 20.08%。

3.3 催化剂的重复使用性能与放大稳定性实验结果表明:SnO₂-Pt/ γ -Al₂O₃ 介孔催化剂具有较好的使用寿命与反应放大稳定性。

参考文献:

- [1] CORMA A, IBORRA S, VELTY A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(6): 2411-2502.
- [2] DATTA R, TSAI S P, BONSIGNORE P, et al. Technological and economic potential of poly(lactic acid) and lactic acid derivatives[J]. FEMS Microbiology Reviews, 1995, 16(2/3): 221-231.

- [3] DATTA R, HENRY M P. Lactic acid: Recent advances in products, processes and technologies—A review [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2006, 81(7): 1119-1129.
- [4] CHANG J. Vertec biosolvents on verge of breaking out with new replacement applications [J]. *Chemical Market Reporter*, 2002, 267(4): 255-256.
- [5] SHEN X L, XIA L M. Simultaneously saccharification and lactic acid fermentation for using cellulosic material as raw material in a coupling bioreactor [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2005, 19(3): 356-361.
- [6] 沈介发, 张跃, 严生虎, 等. 乳酸甲酯的合成研究 [J]. *精细化工中间体*, 2007, 37(4): 22-23.
SHEN J F, ZHANG Y, YAN S H, et al. Study on synthesis of methyl lactate [J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2007, 37(4): 22-23.
- [7] AIDA T M, TAJIMA K, WATANABE M, et al. Reactions of *d*-fructose in water at temperatures up to 400 °C and pressures up to 100 MPa [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 42(1): 110-119.
- [8] 常翠荣, 王华, 韩金玉. 固体酸表面 B 酸和 L 酸与果糖转化制乳酸甲酯产物分布 [J]. *化工学报*, 2015, 66(9): 3428-3436.
CHANG C R, WANG H, HAN J Y. Relationship between Brønsted and Lewis acid sites on solid acid surface and product distribution from transformation of fructose to methyl lactate [J]. *CIESC Journal*, 2015, 66(9): 3428-3436.
- [9] 刘模, 姜绍通, 郑志, 等. 阳离子交换树脂床催化乳酸与甲醇酯化工艺的优化 [J]. *精细化工*, 2009, 36(4): 364-369.
LIU M, JIANG S T, ZHENG Z, et al. Optimization of technology for methyl lactate esterification in fixed bed with cation exchange resin as catalyst [J]. *Fine Chemicals*, 2009, 36(4): 364-369.
- [10] 魏荣宝, 梁娅, 吕金魁, 等. 改性 HZSM-5 分子筛催化合成乳酸酯的研究 [J]. *化学工业与工程*, 1995, 12(1): 21-26.
WEI R B, LIANG Y, LÜ J K, et al. The synthesis of lactates by using modified HZSM-5 as catalyst [J]. *Chemical Industry and Engineering*, 1995, 12(1): 21-26.
- [11] 刘镇, 冯刚, 潘春燕, 等. Sn-MCM-41 与 SnO₂/SiO₂ 催化转化生物质基碳水化合物制乳酸甲酯 [J]. *催化学报*, 2012, 33(10): 1696-1705.
LIU Z, FENG G, PAN C Y, et al. Conversion of biomass-derived carbohydrates to methyl lactate using Sn-MCM-41 and SnO₂/SiO₂ [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2012, 33(10): 1696-1705.
- [12] LIU Z, LI W, PAN C Y, et al. Conversion of biomass-derived carbohydrates to methyl lactate using solid base catalysts [J]. *Catalysis Communications*, 2011, 15(1): 82-87.
- [13] 胡金飞. 金属有机框架: SnCl₄/高分子复合物的制备及其催化糖转化的性能研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2016.
HU J F. Metal organic framework: preparation of SnCl₄ and polymer complex and its catalytic conversion of sugar of performance research [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2016.
- [14] NEMOTO K, HIRANO Y, HIRATA K, et al. Cooperative In-Sn catalyst system for efficient methyl lactate synthesis from biomass-derived sugars [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 183: 8-17.
- [15] ZHOU L P, WU L, LI H J, et al. A facile and efficient method to improve the selectivity of methyl lactate in the chemocatalytic conversion of glucose catalyzed by homogeneous Lewis acid [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, 388/389(1): 74-80.
- [16] HOLM M S, TAAMING E. Conversion of sugars to lactic acid derivatives using heterogeneous zeotype catalysts [J]. *Science*, 2010, 328(5978): 602-605.
- [17] LI L, STROOBANTS C, LIN K F, et al. Selective conversion of trioses to lactates over Lewis acid heterogeneous catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(5): 1175-1181.
- [18] 王立新, 吕喜蕾, 阮厚航, 等. 近临界甲醇中 NiO 催化生物质糖转化制备乳酸甲酯的研究 [J]. *高校化学工程学报*, 2017, 31(4): 841-847.
WANG L X, LÜ X L, RUAN H H, et al. A study on catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates to methyl lactate by NiO in near-critical methanol [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2017, 31(4): 841-847.
- [19] 陈谦, 黄嘉若, 银董红, 等. 微晶纤维素在 SnO_x/γ-Al₂O₃ 催化剂上的催化醇解反应研究 [J]. *精细化工中间体*, 2014, 44(1): 51-56.
CHEN Q, HUANG J R, YIN D H, et al. The studies on catalytic alcoholysis of microcrystalline cellulose over the catalysts of SnO_x/γ-Al₂O₃ [J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2014, 44(1): 51-56.
- [20] 岳孝阳, 李林峰, 李吉凡, 等. 有机碱协同 SnCl₂·2H₂O 催化葡萄糖转化制备乳酸甲酯 [J]. *工业催化*, 2017, 25(11): 65-68.
YUE X Y, LI L F, LI J F, et al. Preparation of methyl lactate from glucose catalyzed by organic alkali promoted SnCl₂ catalyst [J]. *Industrial Catalysis*, 2017, 25(11): 65-68.
- [21] YANG H, COUTANCEAU C, LÉGER J M, et al. Methanol tolerant oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni alloy nanoparticles [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, 576(2): 305-313.
- [22] DE C F, DUSSELIÉ M, VAN R R, et al. Fast and selective sugar conversion to alkyl lactate and lactic acid with bifunctional carbon-silica catalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(24): 10089-100101.
- [23] KWOKA M, LYSON-SYPIEN B, KULIS A, et al. Surface properties of SnO₂ nanowires deposited on Si substrate covered by Au catalyst studies by XPS, TDS and SEM [J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(9): 738.
- [24] LEE E H, JEON M J, JEON J K, et al. In situ catalytic pyrolysis of miscanthus over modified SBA-15 catalysts using Py-GC/MS [J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2014, 14(3): 2343-2351.
- [25] ANSARI K B, ARORA J S, CHEW J W, et al. Effect of temperature and transport on the yield and composition of pyrolysis-derived bio-oil from glucose [J]. *Energy & Fuels*, 2018: acs.energyfuels.8b00852.