

doi: 10.3969/j.issn.0253-2417.2013.02.011

固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 催化转化葡萄糖制备 乙酰丙酸丁酯



LIU Di

刘 娣¹, 林 鹿^{2*}, 曾珊珊¹, 彭林才¹

(1. 华南理工大学 制浆造纸工程国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 厦门大学 能源研究院, 福建 厦门 361005)

摘 要: 以沉淀-浸渍法合成的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 固体酸为催化剂, 于丁醇体系中催化葡萄糖转化合成乙酰丙酸丁酯。考察了不同反应条件以及催化剂的重复利用性对产物得率的影响, 并利用 XRD 和 NH_3 -TPD 对使用前后的催化剂的结构和酸性进行了表征。实验结果表明: 当催化剂于 500 °C 焙烧 3 h, 用量 2.5%, 反应温度 200 °C 的条件下反应 2 h 时, 乙酰丙酸丁酯的得率最高达 33.1% (摩尔得率, 下同); 回收利用的催化剂经过焙烧后使用催化性能有所下降, 由最初的 33.1% 下降至回用 5 次后的 12.8%。XRD 和 NH_3 -TPD 分析结果表明, 使用后催化剂的晶型结构仍保留, 但酸强度和总酸量随重复使用次数增加却逐渐降低。

关键词: 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$; 葡萄糖; 乙酰丙酸丁酯; 催化

中图分类号: TQ351

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2013)02-0066-05

Conversion of Glucose into Butyl Levulinate over Solid Acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ Catalyst

LIU Di¹, LIN Lu², ZENG Shan-shan¹, PENG Lin-cai¹

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

2. School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Solid acid catalysts $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ were prepared by precipitation and impregnation method for conversion of glucose to butyl levulinate in butanol. The effects of different reaction conditions and catalyst reuse on yields of butyl levulinate were also investigated. The surface structure and acidity of the fresh and reused catalysts were characterized by XRD and NH_3 -TPD. The results indicated that butyl levulinate yield of 33.1% could be obtained under the conditions of the catalyst calcined at 500 °C for 3 h, catalyst dosage 2.5%, reaction temperature 200 °C and reaction time 2 h. And the catalytic performance for the reused catalysts after calcinations decreased from 33.1% to 12.8% after the fifth reuse. XRD and NH_3 -TPD results showed that crystallization structure of catalyst was preserved well after reuse, but the acid strength and total amounts of acid were decreased slightly with the increase of the number of reuse.

Key words: solid acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$; glucose; butyl levulinate; catalysis

随着煤、石油等不可再生化石燃料的逐渐消耗和环境问题的日益恶化, 发展可再生的生物质资源越来越受到人们的青睐。近年来, 国内外学者利用可再生的木质纤维生物质资源生产液体燃料和其他高附加值的化学品也做了一定的研究^[1-5]。然而, 在众多的转化途径中, 一个非常有效的途径是在醇类溶剂中利用固体酸催化剂, 直接将己糖类化合物(如纤维素、葡萄糖、蔗糖等)催化转化为乙酰丙酸酯类化合物^[6]。乙酰丙酸丁酯是一种新型香料, 主要用于烟草香精去除尼古丁、水果保鲜、调味品等工业中, 同时由于其结构中含有羰基和酯基, 具有良好的反应活性, 因此也可作为有机合成中间产物而应用于化妆品、医药、塑料和交通运输等许多行业中^[7-9]。除此之外, 由于其具有无毒、高润滑性、闪点稳定和良

收稿日期: 2012-04-10

基金项目: 国家 973 计划资助(2010CB732201); 国家自然科学基金资助项目(U0733001, 50776035)

作者简介: 刘 娣(1987-), 女, 湖北随县人, 硕士生, 主要从事生物质化工研究; E-mail: hbszliudi@163.com

* 通讯作者: 林 鹿(1961-), 男, 教授, 博士生导师, 研究领域为植物资源化学与生物质转化利用; E-mail: lclulin@scut.edu.cn。

好的低温流动性等优点,也可作为一种生物柴油的液体燃料或其添加剂使用^[10]。目前,工业上生产乙酰丙酸丁酯主要是利用乙酰丙酸和醇类在催化剂作用下直接酯化^[11-12],也有少数厂家以无机液体酸催化生物质转化为乙酰丙酸酯^[13-14],但是,由于现今合成乙酰丙酸的工艺存在着副反应较多,产物分离困难等诸多问题,造成乙酰丙酸的生产成本居高不下;而且使用无机液体酸也有设备腐蚀严重、产物难以分离、污染环境、不可循环利用等缺点^[15-16]。而固体酸催化剂兼具多相催化剂的易分离、可再生性和液体酸催化剂的高活性、高选择性等优点,因此,取代液体酸催化剂应用于各类催化反应中是当今绿色化工发展的必然趋势。典型的固体超强酸——硫酸化的金属氧化物,尤其是 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 作为酸强度较高的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型固体超强酸之一,在多种反应中表现出了优越的催化性能^[17-19]。作者采用沉淀-浸渍法制备了一系列的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 固体酸催化剂,通过 X 射线衍射(XRD)和 NH_3 程序升温脱附(NH_3 -TPD)等对催化剂进行表征,同时,以正丁醇体系中葡萄糖催化转化为乙酰丙酸丁酯的合成作为评价体系,系统考察了不同反应条件及催化剂重复使用对乙酰丙酸丁酯得率的影响。

1 材料与方法

1.1 主要原料

结晶四氯化锡,浓氨水,浓硫酸,葡萄糖,正丁醇,乙酰丙酸丁酯,去离子水。

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

将一定量的 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 按质量浓度约为 100 g/L 溶于去离子水中,不断搅拌待其充分溶解后逐渐滴加入浓氨水至 pH 值 8~9,继续搅拌 1 h,然后在室温条件下陈化 24 h。过滤,用质量分数为 4% 的醋酸铵溶液离心洗涤,再过滤得到白色的胶体,然后 100 °C 干燥 12 h 后研细。用不同浓度的硫酸按 15:1 (mL:g) 的比例浸渍搅拌 1 h,过滤,100 °C 干燥 12 h,最后于不同温度下焙烧 3 h 制得相应 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 固体酸催化剂。

1.3 乙酰丙酸丁酯的制备

取 2.5 g 的无水葡萄糖和一定量以上制备好的固体酸催化剂,另量取 50 mL 正丁醇加入到 100 mL Parr 5500 不锈钢高压反应釜中,密闭反应器,电炉加热。待其加热至目标温度后开启搅拌,转速维持在 500 r/min 下进行反应。达到规定时间后,取出反应釜,待其温度降至 100 °C 以下后浸入冰水浴中冷却至室温。开釜取出样品,过滤分离得到液体产物和固体物进行分析检测。

1.4 产物分析

乙酰丙酸丁酯含量和葡萄糖含量的分析检测参阅文献[20],葡萄糖转化率(y_1)和乙酰丙酸丁酯的得率(y_2)分别按下式计算。

$$y_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0} \times 100 \%$$
$$y_2 = \frac{n_2}{n_0} \times 100 \%$$

式中: n_0 —初始葡萄糖物质的量, mol; n_1 —反应后葡萄糖物质的量, mol; n_2 —生成的乙酰丙酸丁酯的物质的量, mol。

1.5 催化剂表征

反应前后的催化剂表征采用 BrukerD8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测试和麦克 II 2920 全自动程序升温化学吸附仪进行 NH_3 -TPD 酸性测试,仪器测试条件同文献[20]。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对乙酰丙酸丁酯得率的影响

2.1.1 催化剂焙烧温度 在催化剂用量 2.5% (以正丁醇质量计,下同),反应温度 200 °C,反应时间 2 h 的条件下,考察了催化剂的不同焙烧温度对乙酰丙酸丁酯得率的影响,结果如图 1(a) 所示。由图可知,在该实验条件下葡萄糖基本都是完全消耗了,而乙酰丙酸丁酯的得率则是先逐渐增加,随后出现降低的态势。当焙烧温度低于 500 °C 时,在催化剂表面较难形成活性中心,导致催化活性不高;而当温度

高于 600 °C 时,与 SnO₂ 结合的 SO₄²⁻ 会出现一定程度上的脱附,使酸中心数目减少,从而导致催化效果有所下降。因此,选择在 500 °C 下焙烧 3 h 的固体酸催化剂,表现出了较强的催化活性。

2.1.2 催化剂用量的影响 以固体酸 SO₄²⁻/SnO₂ 为催化剂,在反应温度为 200 °C、反应时间为 2 h 的条件下,考察催化剂用量为 1%、2%、2.5%、3%、4% 和 5% 时对乙酰丙酸丁酯得率的影响。由图 1(b) 可看出,在有或无催化剂的情况下,大部分葡萄糖都会消耗,这是因为葡萄糖很容易与醇类溶剂之间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酯是该反应的关键步骤之一。当催化剂的用量从 1% 提高至 2.5% 时,乙酰丙酸丁酯的得率迅速从 23.1% (摩尔得率,下同) 提高至 33.1%,之后,随着催化剂用量的再增加,产物得率增加的幅度较小,甚至出现降低的趋势。这是因为在催化反应中,催化剂的活性中心要参与反应,增加催化剂的用量,催化剂的酸活性中心增多,有利于催化反应的进行;但当催化剂用量增加到一定程度后,活性中心数已不再是反应进行的限制因素,因此导致产物的得率下降。综合考虑,选择催化剂 SO₄²⁻/SnO₂ 的用量为 2.5% 较为适宜。

2.1.3 反应温度的影响 以固体酸 SO₄²⁻/SnO₂ 为催化剂,在其用量为 2.5%、反应时间为 2 h 的条件下,考察反应温度对催化反应的影响,图 1(c) 为不同温度下葡萄糖转化率和产物乙酰丙酸丁酯得率的变化趋势。可以看到,温度对反应的影响较大,随着温度的升高,葡萄糖几乎也是完全消耗,乙酰丙酸酯的得率不断提高,至 200 °C 达到最大。继续升高温度,产物的得率反而稍微有所下降。这可能是因为提高温度虽能加快反应速率,但是对反应平衡不利,易发生副反应,当温度升高到一定程度时,这种不利作用占据了主导地位,就会使得产物的得率下降。因此,综合考虑,反应温度 200 °C 为宜。

2.1.4 反应时间的影响 在催化剂用量为 2.5%、反应温度为 200 °C 的条件下,考察了乙酰丙酸丁酯得率和葡萄糖转化率随反应时间的变化情况。由图 1(d) 可知,反应初期,随着时间的延长,葡萄糖转化率和乙酰丙酸丁酯的得率均提高很快,反应 2 h 之后随着时间的延长,反应基本上达到化学平衡,产物的得率几乎不再提高。所以 2 h 为较佳的反应时间。

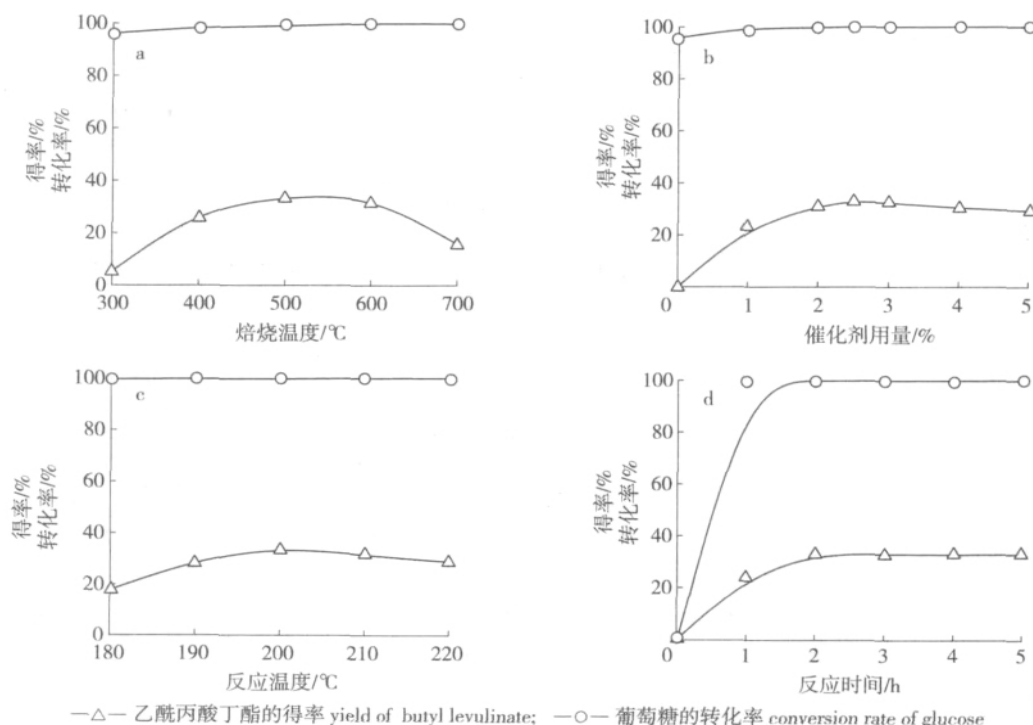


图 1 不同反应条件对乙酰丙酸丁酯得率和葡萄糖转化率的影响

Fig. 1 Effect of different reaction conditions on yields of butyl levulinate and conversion rate of glucose

2.2 催化剂重复使用效果

2.2.1 催化剂的重复利用次数对乙酰丙酸丁酯得率的影响 长期可重复使用性是固体酸催化剂能在实际中应用的一个重要指标。因此,对催化活性强的固体酸 SO₄²⁻/SnO₂ 的重复使用效果和表面结构变

化进行了考察。每次反应完成后, 过滤回收的固体酸催化剂在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧 3 h , 以去除表面吸附的副产物, 再在新反应中使用。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丁酯得率的影响。当催化剂的重复利用次数依次为 1、2、3、4、5 次时, 乙酰丙酸丁酯的得率分别为 19.5% 、 20.6% 、 17.9% 、 15.4% 、 12.8% , 而新制备的催化剂第 1 次使用时乙酰丙酸丁酯的得率为 33.1% 。由以上数据可以看到, 随着重复利用次数的增加, 产物的得率明显下降, 到第 5 次回用后产物的收率仅为 13% 左右。这可能是由于在反应过程中, 固体酸中的硫酸根离子会被逐渐溶解在反应体系中, 从而使其催化活性下降。

2.2.2 催化剂在使用前后的 XRD 结构表征 图 2(a) 为固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 催化剂反应前后的 XRD 谱图对比。从图中可以观察到在 26.6° 、 33.9° 和 52.1° 处出现 3 个明显的衍射峰, 这些特征峰对应 SnO_2 的四方晶型金红石结构的 (110)、(101) 和 (211) 3 个晶面, 而且四方晶相的 SnO_2 对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 强酸位的形成有重要的影响。随着使用次数的增加, 衍射峰的强度有所增加, 说明催化剂在使用后, 经过高温焙烧, 表面晶化程度更加完全, 而催化剂的晶型结构基本保持不变, 仍然具有良好的分散性。

2.2.3 反应前后催化剂的 NH_3 -TPD 表征 使用前后固体酸催化剂的 NH_3 -TPD 谱图如图 2(b) 所示, 对图中的峰面积进行积分得到的即为固体酸的总酸量。积分得到新制备的催化剂的总酸量为 0.87 mmol/g , 回用一次后的催化剂总酸量为 0.64 mmol/g , 而回用 5 次后催化剂的总酸量仅为 0.39 mmol/g 。一般来说, 最高脱附峰温度反映了催化剂的酸强度, 总峰面积越大表示总酸量越多。由图可以看出, 使用前后的催化剂在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 左右有较弱的脱附峰, 对应为催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 的弱酸中心的脱附, 而在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现的明显脱附峰即为催化剂的强酸中心的脱附。随着重复利用次数的增加, 对应催化剂的最高脱附峰温度也有所降低, 说明酸强度存在一定程度的降低, 且总酸量也随着使用次数的增加从最初的 0.87 mmol/g 下降至回用 5 次后的 0.39 mmol/g 。这可能是由于随着使用次数的增加, 催化剂颗粒之间的摩擦或是在反应过程中表面不断被冲刷, 其活性组分 SO_4^{2-} 会逐渐流失, 从而导致表面酸中心强度降低, 总酸量也相对减少, 从而导致其催化活性也逐渐降低。

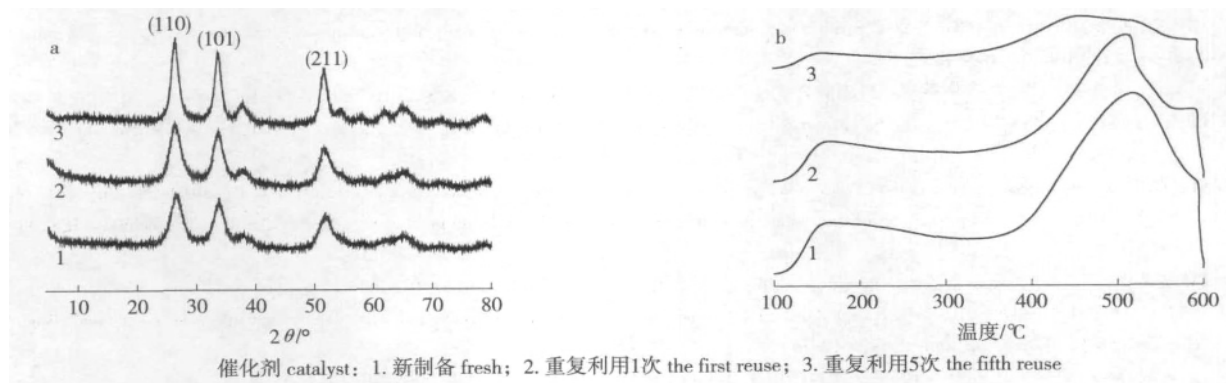


图 2 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 使用前后的 XRD(a) 和 NH_3 -TPD(b) 谱图

Fig. 2 XRD (a) and NH_3 -TPD (b) spectra of the fresh and regenerated $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ catalysts

2.3 葡萄糖转化为乙酰丙酸丁酯的可能反应途径

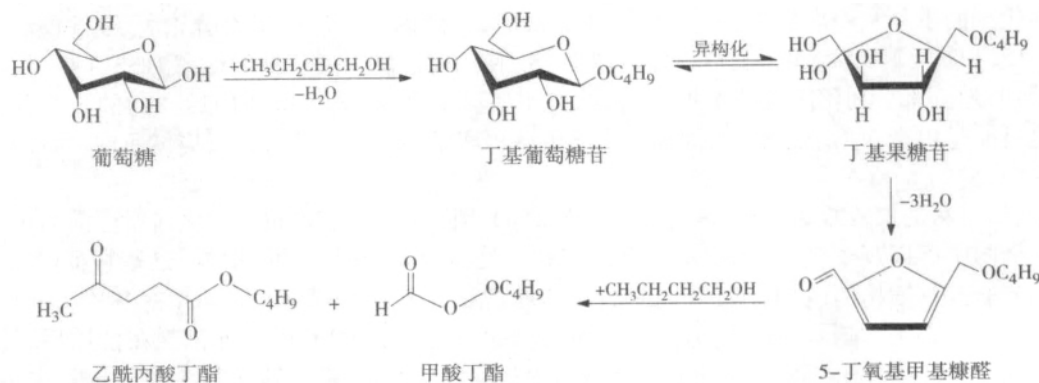
根据实验的结果和相关的文献^[5, 12, 15]提出了一条固体酸催化葡萄糖合成乙酰丙酸丁酯可能的反应途径, 见下图。在反应的初始阶段, 葡萄糖的羟基和正丁醇的羟基在固体酸催化剂的作用下脱水生成丁基葡萄糖苷, 之后异构化为丁基果糖苷, 然而丁基果糖苷在酸催化剂的作用下迅速脱水成 5-丁氧甲基糠醛, 之后在醇的作用下进一步转化为甲酸丁酯和乙酰丙酸丁酯。

3 结论

3.1 沉淀-浸渍法合成的固体酸催化剂在葡萄糖的催化转化实验中表现出较高的活性, 较适宜的催化剂制备条件为 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 3 h 。

3.2 对影响固体酸催化葡萄糖转化合成乙酰丙酸丁酯的反应条件进行了讨论, 得到较适宜的条件为:

催化剂用量 2.5% ,反应温度 200 ℃ ,反应时间 2 h。该条件下 ,葡萄糖几乎完全转化 ,乙酰丙酸丁酯的得率达到 33.1 %。



3.3 对使用前后催化剂的结构和酸性进行了表征 ,发现使用前后催化剂的晶型结构保持不变 ,但酸强度和总酸量随重复使用次数增加却逐渐降低 ,催化活性也有所下降。因此 ,怎样更好的保持固体酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 的可重复使用性能是今后研究中有待解决的问题。

参考文献:

- [1] BOZELL J J. Feedstocks for the future-biorefinery production of chemicals from renewable carbon [J]. *Green chemistry* ,2008 ,36 (8) : 641-647.
- [2] RACKEMANN D W ,DOHERTY W O. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid [J]. *Biofuels ,Bioproducts and Biorefining* , 2011 5(2) : 115-126.
- [3] BINDER J B ,RAINES R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemical [J]. *Journal of the American Chemical Society* 2009 ,131(5) : 1979-1985.
- [4] HUBER G W ,BORRA S ,CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass. *Chemistry ,catalysts , and engineering* [J]. *Chemical Reviews* 2006 ,106(9) : 4044-4098.
- [5] 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.
- [6] PENG L C ,LIN L ,ZHANG J H ,et al. Solid acid catalyzed glucose conversion to ethyl levulinate [J]. *Applied Catalysis A: General* 2011 397 (1/2) : 259-265.
- [7] BLOOM P D. Levulinic acid ester derivatives as reactive plasticizers and coalescent solvents: US 20100216915A1 [P]. 2010-08-26.
- [8] JUN H K ,YOON U C. Antibiotic ,functional cosmetic and functional food containing levulinic acid and their derivatives: US 200602411282A1 [P]. 2006-10-26.
- [9] 赵耿 ,林鹿 ,孙勇. 生物质制备乙酰丙酸酯研究进展[J]. *林产化学与工业* 2011 31(6) : 107-111.
- [10] SARAVANAMURUGAN S ,RIISAGER A. Solid acid catalysed formation of ethyl levulinate and ethyl glucopyranoside from mono- and disaccharides [J]. *Catalysis Communications* 2012 ,17: 71-75.
- [11] 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) : 1-3.
- [12] DHARNE S ,BOKADE V V. Esterification of levulinic acid to *n*-butyl levulinate over heteropolyacid supported on acid-treated clay [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry* 2011 20(1) : 18-24.
- [13] GARVES K. Acid catalyzed degradation of cellulose in alcohols [J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology* ,1988 8(1) : 121-134.
- [14] TOMINAGA K I ,MORI A ,FUKUSHIMA Y ,et al. Mixed-acid systems for the catalytic synthesis of methyl levulinate from cellulose [J]. *Green Chemistry* 2011 ,13: 810-812.
- [15] LANGE J P ,GRAAF W D ,HAAN R J. Conversion of furfuryl alcohol into ethyl levulinate using solid acid catalysts [J]. *Chem Sus Chem* , 2009 5(2) : 437-441.
- [16] PENG L C ,LIN L ,LI H ,et al. Conversion of carbohydrates biomass into levulinate esters using heterogeneous catalysts [J]. *Applied Energy* , 2011 88(12) : 4590-4596.
- [17] 翟德伟. 氧化物掺杂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2$ 固体超强酸上的酯化和酯交换反应研究 [D]. 上海: 复旦大学硕士学位论文. 2010.
- [18] FURUTA S ,MATAHASHI H ,ARATA K. Catalytic action of sulfated tin oxide for etherification and esterification in comparison with sulfated zirconia [J]. *Applied Catalysis A: General* 2004 269: 187-191.
- [19] KHDER A S ,EL-SHARKAWY E A ,EL-HAKAM S A ,et al. Surface characterization and catalytic activity of sulfated tin oxide catalyst [J]. *Catalysis Communications* 2008 9(5) : 769-777.
- [20] 刘娣 ,林鹿 ,彭林才. 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化蔗糖制备乙酰丙酸乙酯 [J]. *现代化工* 2011 31(7) : 45-49.