

固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化制备乙酰丙酸的研究

曾珊珊¹, 林鹿², 刘娣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: 以蔗糖为原料, 固体 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 为催化剂, 以水为溶剂制备乙酰丙酸。研究了浸渍用硫酸浓度和催化剂焙烧温度对催化剂活性的影响, 并探讨了不同反应条件及催化剂重复使用次数对乙酰丙酸得率的影响。用 XRD 和 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 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, 1.0 mol/L 硫酸浓度浸渍, 550 °C 焙烧 3 h 的催化剂活性较强。在催化剂投加量为 1.0 g, 反应温度为 190 °C 的条件下反应 1 h, 乙酰丙酸摩尔得率高达 50.0%。回收的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 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。

关键词: 乙酰丙酸; 蔗糖; $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 固体酸; 催化

文章编号: 1673-9078(2012)8-964-968

Study on Synthesis of Levulinic Acid with Solid Acid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ as Catalyst

ZENG Shan-shan¹, LIN Lu², LIU Di¹

(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: Levulinic acid was prepared by solid $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ catalyst from sucrose in water. The influence of impregnation concentration of sulfuric acid and calcinations temperature on catalyst activity was studied. The effect of different reaction conditions and catalyst reuse cycle on levulinic acid yield was investigated. The surfaces structure and acidity changes of the fresh and used catalysts were characterized by XRD and $\text{NH}_3\text{-TPD}$. Experimental results indicated that the optimal catalyst could be obtained under the following conditions: 1mol/L impregnation concentration of sulfuric acid, 550 °C of calcination temperature and 3 h of calcinations time. And the yield of levulinic acid was about 50.0% (molar percent) under the optimum conditions: amount of catalyst 1g, reaction temperature 190°C and reaction time 1h. The recovered $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ catalyst after calcination was found to remain high catalytic activity after being reused for several times.

Key words: levulinic acid; sucrose; $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ solid acid; catalysis

随着不可再生资源的大量消耗, 能源危机日益严重, 利用可再生生物质资源生产重要的化工产品正成为人类日益关注的焦点。乙酰丙酸(levulinic acid, LA), 又名 4-氧化戊酸、左旋糖酸或戊隔酮酸, 其衍生物在香料和食品工业中有重要的用途^[1]。乙酰丙酸分子结构包含一个羰基, 一个羧基和 α -氢, 因此具有良好的反应特性, 可以进行酯化、卤化、加氢、氧化脱氢、缩合、成盐^[2-4]等化学反应。由于乙酰丙酸具有特殊结构和活泼的化学性质, 使得乙酰丙酸被看作一种新型的绿色平台化合物。用可再生生物质资源制备乙酰丙

酸符合可持续发展的原则, 因此成为研究热点^[5-6]。

生物质资源制备乙酰丙酸大多采用液体酸作为催化剂, 存在对设备腐蚀严重、副产物多、后处理工艺复杂等诸多问题, 不符合当今绿色化工的发展方向。固体酸催化剂具有不腐蚀反应设备、不污染环境、可重复利用、易分离等优点^[7-8], 故用固体酸代替液体酸可实现此反应过程的环境友好化。但是, 用固体酸催化水解生物质资源制备乙酰丙酸还处于探索阶段, 到目前为止关于这方面的报道还比较少, 而且存在诸多问题。

二元氧化物 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 型固体酸与其单一组分相比, 具有更大的比表面积, 更好的稳定性, 更强的表面酸性, 在有机污染物的消除、脱氢和脱氢环化、醇脱水、异构化和酯化等反应中已有广泛应用。然而应用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化蔗糖水解生成乙酰丙酸的研究还未见报道。本文通过共沉淀法制备了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

收稿日期: 2012-05-07

基金项目: 973 科技计划项目 (2010CB732201); 国家自然科学基金项目 (U0733001、50776035)

作者简介: 曾珊珊(1987-), 女, 硕士研究生, 主要从事生物质化工的研究

通讯作者: 林鹿(1961-), 男, 教授, 博士生导师, 研究领域: 植物资源化学与生物质转化利用

固体酸催化剂, 将其用于水解蔗糖制备乙酰丙酸, 并考察了不同反应条件以及催化剂重复使用效果对乙酰丙酸得率的影响, 为固体酸催化水解生物质资源制备乙酰丙酸的研究提供重要的基础数据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

蔗糖, 上海试剂一厂; 乙酰丙酸, 上海晶纯试剂有限公司; $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, 上海晶纯试剂有限公司; 四氯化钛, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 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; 去离子水用于所有实验。

5500 型反应釜, 美国 PARR 公司; ICS-3000 型离子色谱仪, 美国戴安公司; D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司; AutoChem II 2920 全自动程序升温化学吸附仪, 美国麦克仪器公司。

1.2 催化剂的制备

称取一定量的 $TiCl_4$ 和 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 试剂, 分别用去离子水按浓度约为 100 g/L 溶解后混合。剧烈搅拌下, 将氨水逐滴加入到上述混合溶液中, 至 $pH=8\sim 9$, 在室温下陈化 24 h。将所得沉淀物过滤, 用去离子水多次洗涤至基本无 Cl^- 为止(用 0.1 mol/L $AgNO_3$ 溶液检测), 然后 110 °C 干燥 24 h 后研细。用 1.0 mol/L H_2SO_4 溶液按 15 mL/g 的比例浸渍搅拌 1 h, 干燥, 然后置马弗炉中于一定温度下焙烧 3 h。

1.3 乙酰丙酸的制备

称取一定量 SO_4^{2-}/TiO_2-ZrO_2 催化剂于 50 mL Parr 高压反应釜中, 再加入 80 g/L 的蔗糖溶液 25 mL, 设定转速 400 r/min, 在不同的条件下进行反应。反应结束后取出反应釜, 冷却至室温。反应液经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后放入冰箱待测。滤出固体物在 500~600 °C 下焙烧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

在戴安公司 ICS-3000 型离子色谱仪上进行定量分析。糖柱分析 CarboPac PA1 (2×250 mm), 电化学检测器 (Au 为工作电极, Ag/AgCl 为参比电极), 糖保护柱 CarboPac PA1 (2×50 mm)。检测条件: 淋洗液为 75 mmol/L 的 NaOH 溶液, 流速 0.35 mL/min, 柱温 30 °C, 进样体积: 10 μL 。

在戴安公司 ICS-3000 型离子色谱仪上进行定量分析。采用阴离子分析柱 IonPac ASII-HC (4×250 mm), 电导检测器, 阴离子保护柱 IonPac AGII-HC (4×50 mm), 电解自再生阴离子微膜抑制器 (ASRS 300 mm)。检测条件: 采用多步梯度淋洗: -2.3~0 min,

8 mmol/L 的 NaOH 溶液 (进样时间); 0~10 min, 8 mmol/L 的 NaOH 溶液 (分析时间); 10.1~20 min, 40 mmol/L 的 NaOH 溶液 (冲洗杂质离子); 20.1~25 min, 8 mmol/L 的 NaOH 溶液 (平衡系统)。流速: 1.0 mL/min, 柱温 30 °C, 进样体积: 20 μL 。

蔗糖转化率和乙酰丙酸得率分别按下式计算:

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

$$\text{乙酰丙酸得率 (mol\%)} = \frac{\text{生成的乙酰丙酸摩尔数}}{2 \times \text{初始蔗糖摩尔数}} \times 100\%$$

1.5 催化剂的表征

采用 X 射线衍射仪进行 XRD 测试, $Cu K\alpha$ 辐射源, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 2θ 为 5~80°, 步长 0.02°, 扫描速度 0.1 s/步, 使用 MDI Jade 5.0 进行物相分析。

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, 室温下程序升温至 600 °C (15 °C/min), 保持 30 min 后降温至 100 °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 °C/min) 至 600 °C, 记录脱附量。

2 结果与讨论

2.1 乙酰丙酸的生成反应过程

2.1.1 浸渍用硫酸浓度的影响

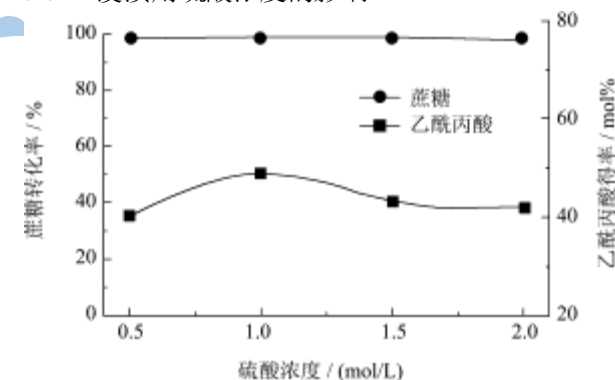


图 1 浸渍用硫酸浓度对乙酰丙酸产率的影响

Fig.1 The effect of sulfuric acid concentration on the yield of LA

在葡萄糖浓度为 80 g/L、催化剂用量为 0.8 g、反应温度为 200 °C 和反应时间 1 h 的条件下, 考察不同硫酸浸渍浓度所制得的催化剂 SO_4^{2-}/TiO_2-ZrO_2 对乙酰丙酸得率的影响, 在浸渍用硫酸浓度分别为 0.5 mol/L、1.0 mol/L、1.5 mol/L、2.0 mol/L 条件下制备的催化剂催化蔗糖制备乙酰丙酸的实验结果见图 1。由图 1 可知, 当硫酸浓度为 0.5~1.0 mol/L 时, 乙酰丙酸的产率呈增加趋势; 当硫酸浓度为 1.0~2.0 mol/L 时,

乙酰丙酸产率逐渐减少。可能的原因是，硫酸浓度高，可增加催化剂的活性中心，从而提高其催化效能；但浓度过高会使催化剂中金属晶粒分布变宽，使得催化剂活性下降^[9]。在后续实验中，所有催化剂均选用 1.0 mol/L 硫酸浸渍。

2.1.2 催化剂焙烧温度的影响

在葡萄糖浓度为 80 g/L、催化剂用量为 0.8 g、反应温度为 200 °C 和反应时间 1 h 的条件下，考察不同焙烧温度所制得的催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 对乙酰丙酸得率的影响。

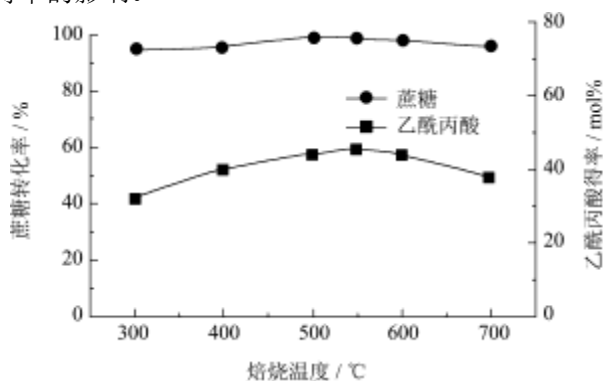


图2 焙烧温度对乙酰丙酸产率的影响

Fig.2 The effect of roasting temperature on the yield of LA

不同焙烧温度 (300 °C、400 °C、500 °C、550 °C、600 °C、700 °C 下焙烧 3 h) 制备的催化剂对乙酰丙酸产率的影响如图 2 所示。结果表明，当焙烧温度为 500~600 °C 时，催化剂表现较好的催化活性，乙酰丙酸摩尔得率在 $45 \pm 0.8 \text{ mol}\%$ ；然而焙烧温度过高或过低，都会导致催化活性降低，产物得率下降。这主要是因为，焙烧过程一方面能使 SO_4^{2-} 与 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 的键合作用增强，形成强酸中心；另一方面又会导致晶相转变，比表面积减小， SO_4^{2-} 基团从载体上脱除而减弱催化剂活性^[10]。因此，固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 在 500~600 °C 之间焙烧 3 h 催化活性相对较高。

2.1.3 催化剂用量的影响

在蔗糖浓度为 80 g/L、反应温度为 200 °C 和反应时间 1 h 的条件下，考察不同催化剂用量对乙酰丙酸得率的影响，结果见图 3。

由图 3 可知，随着催化剂从 0.4 g 增加到 1.0 g，蔗糖转化率不断增大，乙酰丙酸产率逐渐上升。这是因为增加催化剂用量相当于增加了酸浓度，活性中心数增加，缩短了反应达到平衡所需的时间。当催化剂高于 1.0 g 以后，乙酰丙酸的产率有所下降。可能是因为过多的催化剂会吸附一些产物在其表面，导致产物测试结果变少。综合考虑，选择催化剂用量为 1.0 g 较为适宜。

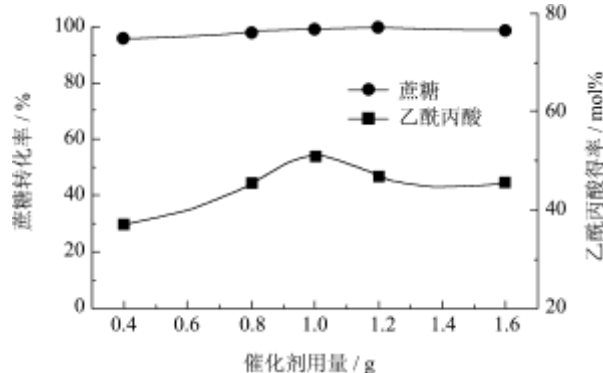


图3 催化剂用量对乙酰丙酸产率的影响

Fig.3 The effect of catalyst amount on the yield of LA

2.1.4 反应温度的影响

在蔗糖浓度为 80 g/L、催化剂用量为 1.0 g，反应时间 1 h 的条件下，考察不同反应温度对乙酰丙酸得率的影响，结果见图 4。

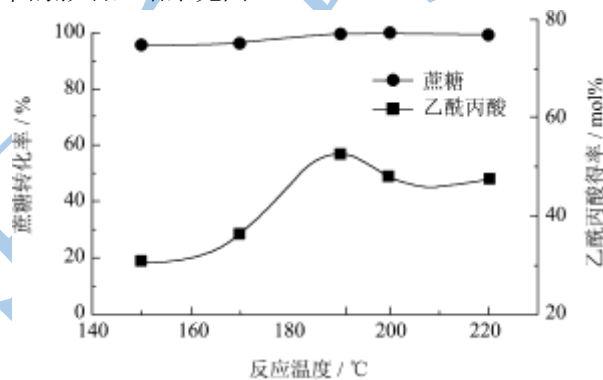


图4 反应温度对乙酰丙酸产率的影响

Fig.4 The effect of reaction temperature on the yield of LA

由图 4 可见，反应温度对于蔗糖转化为乙酰丙酸的反应有显著影响。当温度为 150 °C~190 °C 时，乙酰丙酸得率随着温度的上升有较大幅度的提高；当温度为 190 °C~220 °C 时，乙酰丙酸产率缓慢下降，这可能是因为较高的反应温度使得乙酰丙酸进一步分解为 α 、 β -当归内酯，导致产率下降^[11]。因此，温度升高虽然能加快化学反应速率，但温度过高对反应也是不利的。该反应较适宜的温度在 190 °C 左右。

2.1.5 反应时间的影响

在蔗糖浓度为 80 g/L、催化剂用量为 1.0 g，反应温度 190 °C 的条件下，考察不同反应时间对乙酰丙酸得率的影响，结果见图 5。

由图 5 可知，适宜的反应时间为 1 h，此时乙酰丙酸得率为 $50.0 \pm 0.5 \text{ mol}\%$ ，反应时间过短或过长都不利于产物的生成。反应时间过短，不利于中间产物向乙酰丙酸的转化，导致终产物得率较低；反应时间过长，乙酰丙酸得率下降，可能是因为反应产物在高温下暴露时间过长会发生副反应的缘故^[12]。

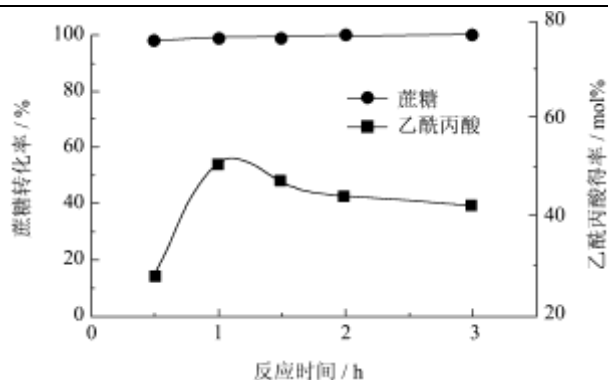


图5 反应时间对乙酰丙酸产率的影响

Fig.5 The effect of reaction time on the yield of LA

2.2 催化剂重复利用效果

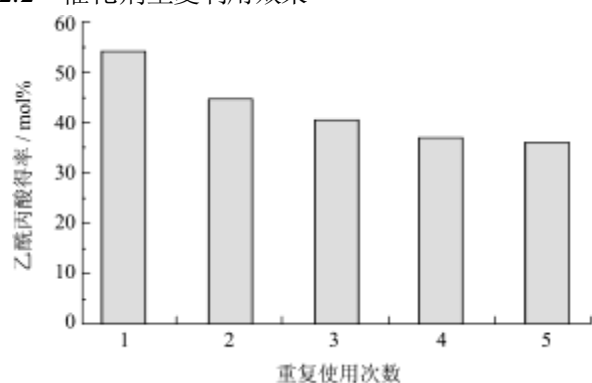


图6 催化剂重复使用次数对乙酰丙酸得率的影响

Fig.6 Effect of catalyst reuse cycle on the yield of LA

反应过程中, 催化剂表面酸性会逐渐降低, 可能是反应中形成的腐殖质覆盖在固体催化剂表面, 不可避免造成催化剂活性的降低。在本实验中, 反应后的固体酸催化剂经过滤分离回收, 使用前先焙烧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产率的影响。由图6可知, 所制备的固体酸催化剂具有很好的循环使用性, 在重复使用5次时, 乙酰丙酸的产率为 35.0 ± 0.6 mol%。此时, 将催化剂在 $500 \sim 600$ °C 焙烧, 然后按催化剂制备方法重新补充酸位, 焙烧后, 催化剂活性恢复。

2.3 反应过程催化剂结构变化与回用

2.3.1 不同焙烧温度催化剂的 XRD 分析

图7是不同温度焙烧下 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 的 XRD 图。如图7所示, 在 600 °C 以下焙烧后的复合氧化物没有明显的特征峰, 是无定形结构, 在 XRD 图谱上表现为馒头状峰形。随着焙烧温度的升高, 700 °C 焙烧后出现了明显的 ZrTiO_4 特征峰, 证明钛锆氧化物结晶发生在 600 °C 以上, 这与 Pérez-Hernández 等^[13] 在文章中提到 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 发生结晶的温度至少在 600 °C 以上相一致。 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 在小于 650 °C 焙烧时为无定型, 当焙烧温度为 650 °C 才开始出现 ZrTiO_4 晶型, 且可一直稳定至 1000 °C 以上^[14]。催化剂的热稳定性对其反应性能有很

大的影响, 如果热稳定性不好, 在催化剂制备过程中的高温焙烧阶段以及在催化剂的使用和失活催化剂再生过程中, 都有可能引起催化剂晶相结构的变化, 从而导致催化剂性能改变。

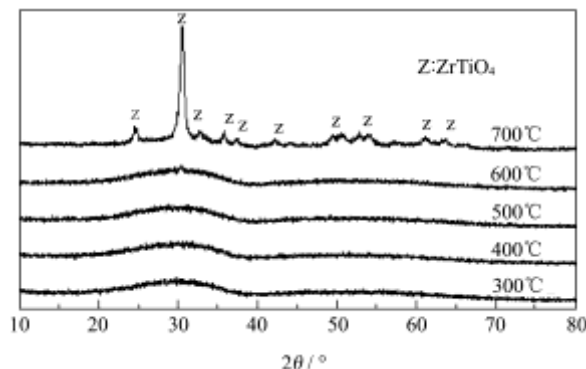


图7 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 不同温度下焙烧 3h 的 XRD 谱图

Fig.7 XRD patterns of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ catalysts after different calcination temperature for 3 h

2.3.2 使用前后的催化剂表征

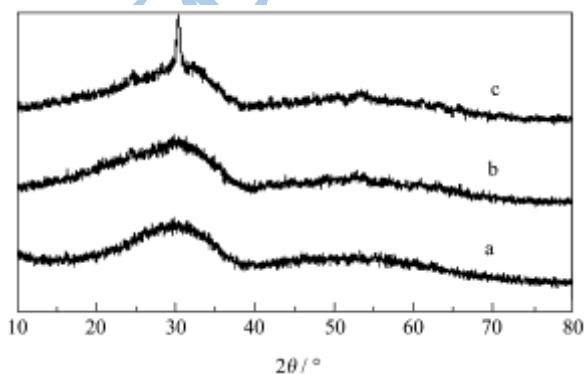


图8 使用前后的固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 的 XRD 谱图

Fig.8 XRD spectra for the fresh and thermally regenerated $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$

注: a-使用前, b-第三次使用, c-第五次使用。

用 XRD 和 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 对使用前后固体酸催化剂的结构和酸性进行表征对比。图8为固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂使用前后的 XRD 谱图。由图可知, 使用3次后, 催化剂结构基本保持不变, 与新鲜催化剂一样属于无定型结构。这种无定型结构实际上是一种短程有序而长程无序的非晶态结构, 在 XRD 图谱上表现为馒头状峰形^[15]。使用5次后, 非晶态的馒头峰所对应的位置开始出现 ZrTiO_4 特征峰。可能是催化剂在重复使用的过程中经多次焙烧, 开始发生结晶。

使用前后的固体酸催化剂的 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 分析结果如图9所示。一般来说, 低温脱附峰 ($T_m = 25 \sim 200$ °C) 对应于弱酸中心, 中温峰 ($T_m = 200 \sim 400$ °C) 对应于中等酸中心, 高温峰 ($T_m > 400$ °C) 对应于强酸中心, 而对应的峰面积则代表总酸量的大小。由图9可以看出, 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。总酸量随着使用次数的增加也在逐渐降低,重复使用五次后总酸量从 0.66 mmol/g 降到 0.39 mmol/g。可能是催化剂经多次使用 SO_4^{2-} 流失而导致表面酸中心强度和总酸量都相应减少,反应活性也逐渐降低。

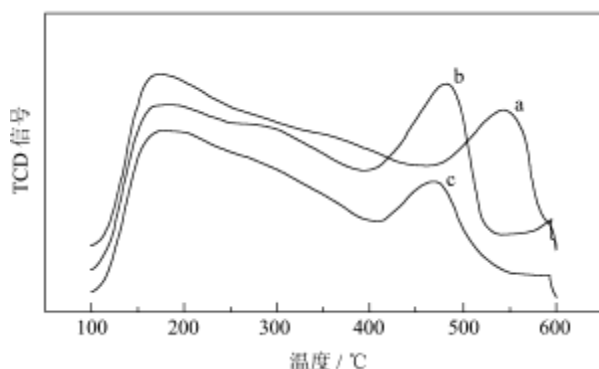


图9 使用前后固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 的 NH_3 -TPD 的分析结果

Fig.9 NH_3 -TPD spectra for the fresh and thermally regenerated $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ catalysts

注: a-使用前, b-第三次使用, c-第五次使用。

3 结论

3.1 采用共沉淀法制备,硫酸浸渍的固体酸催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化蔗糖制备乙酰丙酸,在此反应过程中催化剂表现出较高催化活性。较适宜的催化剂制备条件是:硫酸浸渍浓度为 1 mol/L, 550 °C 下焙烧 3 h。

3.2 反应温度、催化剂投加量和反应时间对乙酰丙酸产率都有较大的影响。当反应温度为 190 °C, 催化剂用量为 1.0 g, 反应时间为 1 h 的优化条件下,乙酰丙酸产率为 50.0 ± 0.5 mol%。

3.3 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一定的催化活性。为了能够广泛应用,应该对该固体酸直接催化纤维素及其它生物质资源继续做更深入的研究。

参考文献

[1] 周昆,钱海峰,周惠明,等.超声-微波协同水解玉米淀粉生成乙酰丙酸的工艺研究[J].食品工业科技,2008,29(2):243-246

- [2] Sah Peter P T, Ma S Y. Levulinic acid and its esters[J]. Journal of the American Chemical Society, 1930, 52(12): 4880-4883
- [3] Hurd CD, Ferraro J R. The Bromination of levulinic acid[J]. Journal of Organic Chemistry, 1951, 16(10): 1639-1642
- [4] Fichter F, Lurie S. Chemical and electrochemical oxidation experiments with levulinic acid by hydrogen dioxide in the presence of a cupric salts[J]. Journal of Biochemical, 1934, 28: 892-897
- [5] 王春英,王攀,漆新华,等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 转化纤维素生成乙酰丙酸[J].化工进展,2009,28(1):126-129
- [6] 张鹤,佟心洁,庞春生,等.纤维素酶解玉米秸秆新型蒸煮浆的工艺研究[J].现代食品科技,2012,28(2):182-186
- [7] 姜华昌,曾翎,尹炳龙,等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 固体超强酸的制备及其催化水解蔗糖生成乙酰丙酸[J].林产化学与工业,2010,30(6):61-65
- [8] 张军,林鹿.MCM-41分子筛催化D-葡萄糖酸制备D-葡萄糖酸- δ -内酯的研究[J].现代食品科技,2011,27(1):60-66
- [9] 玉成,罗志敏,郭清林.固体酸 $\text{SO}_2\text{-4 / SnO}_2$ 催化合成邻苯二甲酸二丁酯的研究[J].应用化工,2006,35(10):770-773
- [10] 卢怡,苏有勇. $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固体酸的制备及其催化合成生物柴油的研究[J].化学与生物工程,2011,28(1):23-25
- [11] Chang C, Cen P, Ma X. Levulinic acid production from wheat straw[J]. Bioresour. Technol., 2007, 98: 1448-1453
- [12] Yan L, Yang N, Pang H., et al. Production of levulinic acid from bagasse and paddy straw by liquefaction in the presence of hydrochloride acid[J]. Clean, 2008, 36(2), 158-163
- [13] Pérez-Hernández R, Mendoza-Anaya D, Fernández M E, et al. Synthesis of mixed $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ oxides by sol-gel: Microstructural characterization and infrared spectroscopy studies of NO_x [J]. Journal of Molecular Catalysis A-Chemical, 2008, 281: 200-206
- [14] 毛东森,卢冠忠,陈庆龄.钛锆复合氧化物的制备及催化性能的研究[J].工业催化,2005,13(4):1-6
- [15] 张延东,李慧远,张利民,等. $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物的制备与表征[J].硅酸盐通报,2008,27(5):894-898