

文章编号:1671-6833(2018)02-0080-06

SO₄²⁻/ZrO₂/USY 催化纤维素醇解制备乙酰丙酸乙酯

常 春,安 冉,孔鹏飞

(郑州大学 化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘 要:采用沉淀-浸渍法制备 SO₄²⁻/ZrO₂/USY 固体酸催化剂,并考察其在乙醇介质中催化纤维素转化合成乙酰丙酸乙酯(EL)的影响因素.结果表明,400 ℃焙烧 3 h 的质量百分数为 10% 的 SO₄²⁻/ZrO₂/USY 催化剂表现出最佳活性,在反应温度 200 ℃,反应时间 3 h,催化剂用量为 10 g/L 的条件下,EL 产率达到 38.1 mol%.以果糖、葡萄糖、蔗糖和菊糖为原料时,转化生成乙酰丙酸乙酯的产率分别为 50.77 mol%、39.55 mol%、44.87 mol% 和 43.59 mol%.采用 XRD、FT-IR、BET、NH₃-TPD 和 TG-DTA 等对催化剂进行表征.制备的固体酸催化剂重复使用 4 次仍可保持较好的催化活性.

关键词:SO₄²⁻/ZrO₂/USY;纤维素;催化;醇解;乙酰丙酸乙酯

中图分类号:TQ352 **文献标志码:**A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2017.05.010

0 引言

乙酰丙酸酯是重要的生物质基化合物,被广泛应用于食品、医药、农药、橡胶、涂料和运输等行业^[1-2].乙酰丙酸酯可以通过生物质衍生物如乙酰丙酸或糠醇为原料制备,此方法通常能得到较高的乙酰丙酸产率和选择性^[3-4].乙酰丙酸酯可以通过生物质直接醇解合成,此方法具有工艺简单、过程条件容易控制等优点^[5].固体酸由于具备产品易分离、可重复使用 and 环境污染少等优点,越来越受到人们的青睐^[6].开发高活性的固体酸催化剂是当前利用生物质制备乙酰丙酸酯的重点和难点.

文献[7]对价格低廉的蒙脱石(Montmorillonite,MMT)进行硫酸化处理以提高酸位点数量和酸度,其中 20-SO₄²⁻/MMT(用 20% H₂SO₄ 处理 MMT)表现出较好的催化效果,在最优条件下催化醇解葡萄糖和果糖转化生成乙酰丙酸甲酯的产率分别为 48% 和 65%.孙培勤等^[8]以超稳 Y 型分子筛为催化剂,在乙醇中催化纤维素醇解制备 EL,通过工艺优化,EL 摩尔产率可达 14.95%.分子筛具有较大的比表面积,具有独特的孔道结构,将介孔材料的结构优势与超强酸的酸性特征结合起来,将有望得到更具应用前景的介孔固体

超强酸材料.

本试验将 SO₄²⁻/ZrO₂ 负载于 USY 分子筛上,并将其用于催化转化纤维素生成 EL,并对纤维素醇解的工艺条件进行了考察.

1 试验

1.1 试验原料与试验装置

纤维素(粒径 90 μm)、果糖(≥ 99%)、菊糖(生化试剂)、乙酰丙酸乙酯(分析纯),上海阿拉丁有限公司;无水乙醇(分析纯)、正辛醇(分析纯),天津风船试剂有限公司;葡萄糖(分析纯)、蔗糖(分析纯),天津科密欧化学试剂有限公司;USY 分子筛(工业级),天津南化催化剂公司.高压釜(100 mL,河南予华仪器有限公司)和 GC1690 气相色谱仪(杭州科晓化工仪器设备有限公司).

1.2 SO₄²⁻/ZrO₂/USY 催化剂的制备

称取一定质量的 USY 分子筛加入到一定浓度的 ZrOCl₂·8H₂O 溶液中,搅拌,用浓氨水调节该乳浊液的 pH 至 9~10,陈化 24 h 后抽滤,蒸馏水洗涤至无 Cl⁻(用 AgNO₃ 溶液检测),120 ℃烘干,研细,得到固体粉末.将固体粉末置入 0.5 mol/L (NH₄)₂SO₄ 溶液中浸渍搅拌 1 h,烘干研细,400 ℃焙烧 3 h,即得 x% SO₄²⁻/ZrO₂/USY(记为 x% SZ-USY,x 为 SO₄²⁻/ZrO₂ 的质量百分数).

1.3 试验步骤

将一定质量的纤维素、40 mL 无水乙醇和一定量的固体酸催化剂加入到高压反应釜中,于设定温度下反应一定时间,反应产物经真空抽滤分离,液相产物用气相色谱分析;固相残渣在马弗炉中 400 ℃ 焙烧 4 h 进行活化。

1.4 催化剂的表征

XRD 分析采用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪, Cu K_α 射线, 镍单色器, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 步长 0.02°。FT-IR 表征采用美国 Nicolet200 傅立叶红外光谱仪, 光谱范围: 4 500 cm⁻¹ ~ 400 cm⁻¹; 分辨率: 4 cm⁻¹, 溴化钾压片。N₂ 物理吸附采用 ASAP 2420-4MP 型(美国 Micromeritics)全自动比表面及孔隙度分析仪对样品的比表面积、孔容和孔径进行测试。NH₃-TPD 采用天津先克公司 TP 5090E 型全自动化学吸附仪。TG-DTA 在 DTG-60 差动热分析仪(日本岛津公司)进行,在氮气(30 mL/min)气氛下,以 10 ℃/min 升温至 800 ℃。

1.5 产物分析及计算

采用气相色谱内标法测定产物 EL 的含量。EL 产率摩尔百分数定义:

$$\text{EL 产率} = \frac{m_1/M_1}{m_0/M_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: m_0 和 m_1 分别为原料碳水化合物和 EL 的质量, g; M_0 和 M_1 分别为原料碳水化合物和 EL 的摩尔质量, g/mol。

2 结果与讨论

2.1 不同 SO₄²⁻/ZrO₂ 负载量的影响

在纤维素浓度为 20 g/L, 催化剂为 10 g/L, 反应温度为 220 ℃, 反应时间为 2 h 的条件下, 考察不同 SO₄²⁻/ZrO₂ 负载量对 EL 产率的影响, 结果如表 1 所示。随着 SO₄²⁻/ZrO₂ 负载量的增加, EL 的产率逐渐下降。为分析这一变化的原因, 对不同 SO₄²⁻/ZrO₂ 负载量的分子筛催化剂进行 XRD 和 FT-IR 表征。

图 1 为不同负载量催化剂的 XRD 和 FT-IR 谱图。由图 1(a) 看出, 在 2θ 为 5° ~ 35°、12.0°、15.7°、18.8°、20.6°、23.9°、27.4° 和 32.8° 处出现明显的衍射峰, 这些特征峰对应 zeolite Y 分子筛, 当 SO₄²⁻/ZrO₂ 负载量为 10% 时, 催化剂仍保持 USY 的晶体结构, 几乎看不到 SO₄²⁻/ZrO₂ 的特征峰, 表明 SO₄²⁻/ZrO₂ 高度分散在载体 USY 上。随着负载量的增加, USY 的衍射峰逐渐消失, 这是

表 1 不同负载量 SZ-USY 催化纤维素合成 EL
Tab.1 Synthesis of ethyl levulinate from cellulose using different SO₄²⁻/ZrO₂ loading over USY

催化剂	催化剂用量/(g·L ⁻¹)	EL 产率/(mol%)
USY	10	19.1
10% SZ-USY	10	38.2
20% SZ-USY	10	35.6
40% SZ-USY	10	34.5

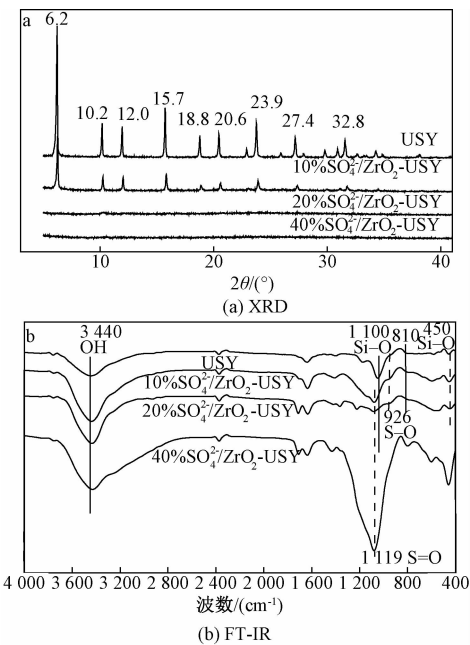


图 1 不同负载量催化剂的 XRD、FT-IR 谱图
Fig.1 XRD patterns and FT-IR spectra of catalysts with different SO₄²⁻/ZrO₂ loading

因为大量的 SO₄²⁻/ZrO₂ 堆积在载体内壁和表面, 使孔形发生了变化^[9]。同时, 由于过量的 SO₄²⁻/ZrO₂ 负载会覆盖分子筛的酸活性位点, 降低负载催化剂的催化活性, 因此, SO₄²⁻/ZrO₂ 的负载量为 10% 最佳。

图 1(b) 为催化剂负载前后的红外光谱图。如图 1(b) 所示, 在 450、810 和 1 100 cm⁻¹ 附近是 Si—O 键产生的特征峰^[10], 在 1 119 cm⁻¹ 和 926 cm⁻¹ 附近分别是 S=O 键和 S—O 键的对称伸缩振动峰^[11], 在 3 440 cm⁻¹ 附近是 O—H 的伸缩振动峰。由此可以推断, SO₄²⁻/ZrO₂ 成功负载到 USY 分子筛上。随着负载量的增加, USY 在 1 100 cm⁻¹ 附近的 Si—O 吸收峰消弱, 由 1 100 cm⁻¹ 红移至 1 119 cm⁻¹, 与 S=O 的吸收峰重合, 这可能是 SO₄²⁻/ZrO₂ 和载体之间的相互作用引起的。这种相互作用随着 SO₄²⁻/ZrO₂ 负载量的增加而增强, 10% 的 SO₄²⁻/ZrO₂ 对分子筛骨架硅铝比的

影响较小.

2.2 催化剂的表征

2.2.1 比表面积分析(BET)

USY 分子筛负载改性前后的 N₂-物理吸附结

果如表 2 所示. 负载 SO₄²⁻/ZrO₂ 后的 SZ-USY 的平均孔径增大至 7.29 nm, 但比表面积和孔容均降低, 这是因为部分 SO₄²⁻/ZrO₂ 分散在 USY 孔道内外或孔口, 造成孔堵塞.

表 2 改性前后分子筛的表面积及孔隙

Tab.2 Surface area and porosity of zeolites before-after modification

样品	BET 表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	外表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	介孔孔容/ (m ³ ·g ⁻¹)	微孔孔容/ (m ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm	介孔孔径/ nm
USY	789.637 0	69.605 8	0.083 7	0.296 8	1.927 5	4.919 5
10% SZ-USY	64.958 9	20.483 5	0.043 9	0.019 1	3.881 8	7.285 0

2.2.2 氨气吸附-脱附(NH₃-TPD)

图 2 为 NH₃-TPD 谱图. 从图 2 看出, USY 催化剂出现 2 个脱附峰: 150 ~ 250 ℃ 间的脱附峰对应弱酸中心, 350 ~ 450 ℃ 间的脱附峰对应强酸中心. 而 SZ-USY 催化剂除了弱酸峰和中强酸峰外, 在 550 ~ 620 ℃ 间呈现明显的高温脱附峰, 表明经过负载改性后, 虽然总酸量减少(由 1.191 mmol/g 降到 1.035 mmol/g), 但负载催化剂的酸强度增强, 这有利于纤维素醇解生成 EL 反应的进行.

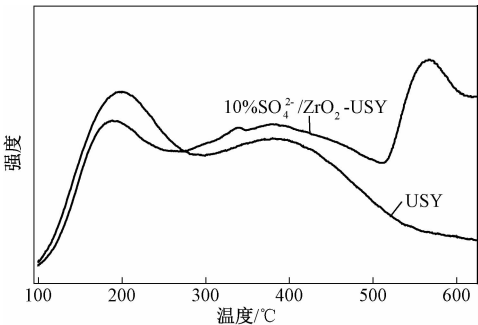


图 2 催化剂 USY 和 10%SZ-USY 的 NH₃-TPD 谱图

Fig.2 NH₃-TPD profiles of USY and 10%SZ-USY zeolite catalysts

2.2.3 吡啶红外分析(Py-IR)

图 3 为催化剂的原位吡啶吸附红外光谱. 由图 3 可见, USY、10% SZ-USY 催化剂样品的红外光谱中都具有 Lewis 酸(1 450 cm⁻¹)和 Bronsted 酸(1 540 cm⁻¹)的特征峰. 随着测试温度的升高, 催化剂在 1 450 cm⁻¹吸收峰强度变化不大, 1 540 cm⁻¹吸收峰强度变化明显, 说明两者的 Lewis 酸以强酸为主、Bronsted 酸以弱酸中心为主. 同时具备 Lewis 酸和 Bronsted 酸的特性, 使得 USY 和 10% SZ-USY 能有效催化纤维素醇解合成 EL. 根据吡啶吸附红外光谱中 1 450 cm⁻¹和 1 540 cm⁻¹吸收峰面积计算出不同温度下的酸强度数值, 结果见表 3. 经过 SO₄²⁻/ZrO₂ 的负载后, 催化剂的 B、L 酸位均有所减少. 但是由于负载催化剂的

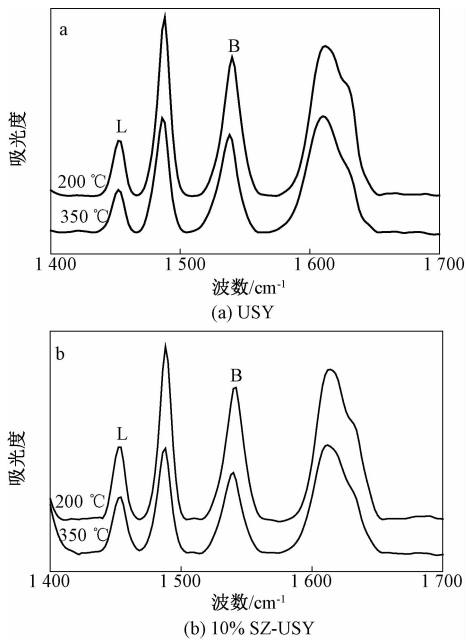


图 3 催化剂的吡啶吸附红外光谱

Fig.3 The Py-IR spectra of USY, 10%SZ-USY

表 3 催化剂 USY 和 10%SZ-USY 的 B 酸和 L 酸

Tab.3 Bronsted and Lewis acidities of USY and 10%SZ-USY

催化剂	温度/ ℃	B 酸/ (mmol·g ⁻¹)	L 酸/ (mmol·g ⁻¹)	B/L
USY	200	0.416	0.082	5.063
	350	0.308	0.067	4.623
10% SZ-USY	200	0.242	0.066	3.689
	350	0.149	0.052	2.893

酸强度增加, 促进了 10% SZ-USY 催化纤维素醇解, 从而提高了 EL 的产率, 这一结果与 NH₃-TPD 的讨论相符.

2.2.4 热重分析(TG-DTA)

图 4 为 10% SZ-USY 的 TG-DTA 分析. 如图 4 所示, 10% SZ-USY 固体酸催化剂在低于 200 ℃ 时出现脱物理吸附水的吸热峰, 200 ~ 800 ℃ 过程中未有新峰出现, 说明负载催化剂在高温条件下未

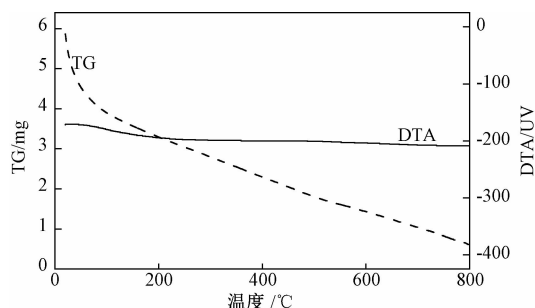


图4 10%SZ-USY 的TG、DTA 分析

Fig.4 TG analysis and DTA analysis of 10% SZ-USY catalysts

出现分子筛骨架结构的崩塌峰,由此表明 10% SZ-USY 催化剂具有较高的热稳定性。

2.3 工艺条件优化

在纤维素浓度为 20 g/L,催化剂为 10 g/L,反应时间为 2 h 条件下,考察反应温度和催化剂用量对 EL 产率的影响,结果如图 5 所示。在初始 1 h,EL 的产率随着温度的升高而增加。随后,当反应温度为 210 °C 和 220 °C 时,随着时间的延长,EL 的产率略有降低。当反应温度为 200 °C 时,EL 的产率先增加后下降,在 3 h 时达到最大,为 38.1 mol%。这是因为反应初始,升高温度有利于加快反应速率,随着温度升高,反应体系的副反应加剧,伴随着腐殖质的增多,EL 高温下分解^[12],从而导致 EL 产率降低。

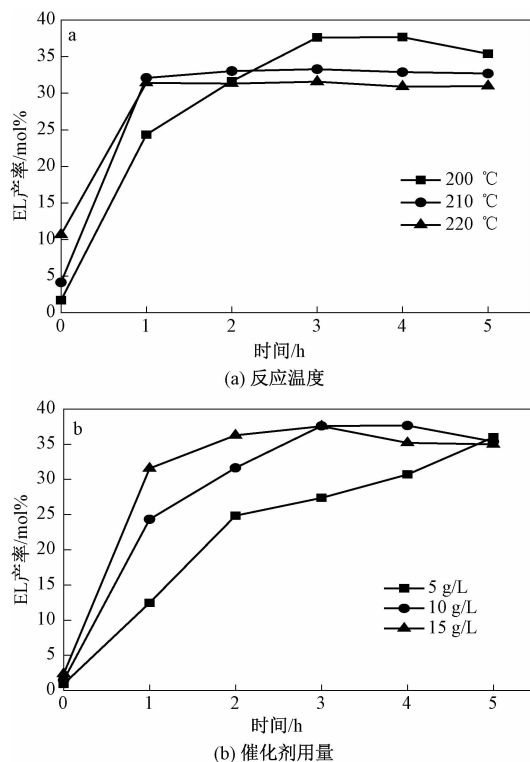


图5 不同条件对乙酰丙酸乙酯产率的影响

Fig.5 Effect of different reaction conditions on ethyl levulinate yield

如图 5(b) 可见,EL 产率随着催化剂用量的增加而增大。当催化剂用量为 5 g/L 时,EL 的产率随着反应时间的延长而增大。当催化剂用量为 10 和 15 g/L 时,EL 产率随着时间的延长先增大后减小,在 3 h 时 EL 产率达到最大值。这是因为随着催化剂用量的增加,催化剂提供的酸活性位点增加,促进了纤维素的醇解。当催化剂量达到一定程度后,酸活性位点不再是反应的限制因素,随着反应时间的延长,过量的催化剂反而会加剧副反应发生,从而导致 EL 产率降低。

2.4 催化剂的回收利用

反应后的催化剂经干燥焙烧活化,在原料加入量为 20 g/L,催化剂加入量为 10 g/L,反应温度为 200 °C,反应时间为 3 h 的条件下,考察催化剂回收次数对 EL 产率的影响,结果如图 6 所示。随着循环次数的增加,EL 产率略有降低,催化剂回收利用 4 次时,10% SZ-USY 催化纤维素醇解制备 EL 的产率依然在 30 mol% 以上,表明该催化剂具有良好的可重复利用性。

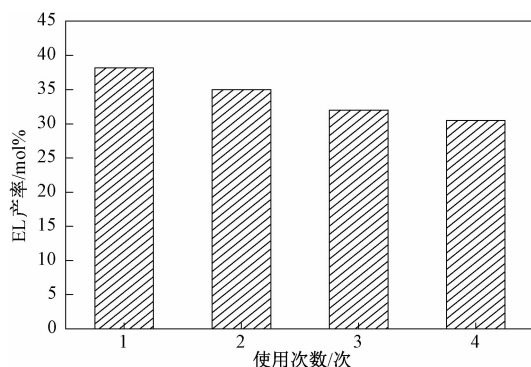


图6 催化剂回收次数对乙酰丙酸乙酯产率的影响

Fig.6 Effect of recycle time of catalyst on ethyl levulinate yield

图 7 为回收催化剂的 XRD 图。第一次回收的催化剂 XRD 衍射峰没有显著变化,表明使用一次的催化剂晶体结构基本保持不变;而第 3、4 次回收利用的催化剂的衍射峰强度有所减弱,这是因为随着回收次数的增加,催化剂表面积碳量逐渐增加,从而降低了 10% SZ-USY 催化剂的结晶度,这也是回收催化剂造成 EL 产率下降的主要原因。

2.5 不同原料的影响

在原料加入量为 20 g/L,催化剂为 10 g/L,反应温度为 200 °C,反应时间为 3 h 的条件下,考察 10% SZ-USY 固体酸一步法催化其它碳水化合物醇解生成 EL 的效果,结果如图 8 所示。果糖转化生成 EL 的产率最高,为 50.8 mol%;葡萄糖转化

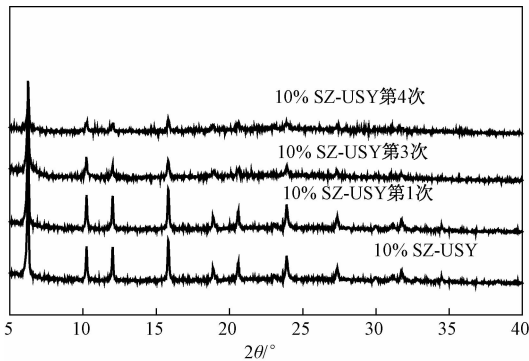


图7 催化剂使用前后的 XRD 图

Fig.7 XRD spectra of before-after load catalysts

生成 EL 的产率为 39.6 mol%, 明显低于果糖;蔗糖转化生成 EL 的产率为 44.9 mol%, 介于葡萄糖和果糖之间;菊糖转化生成 EL 的产率为 43.6 mol%, 与果糖比较接近;纤维素结构稳定, 不溶于乙醇, 使得纤维素的醇解反应较其他糖类更为复杂^[13]. 在本试验中, 10% SZ-USY 固体酸催化纤维素醇解, EL 产率可达到 38.1 mol%, 表明 10% SZ-USY 负载型催化剂能够有效地催化纤维素转化生成 EL.

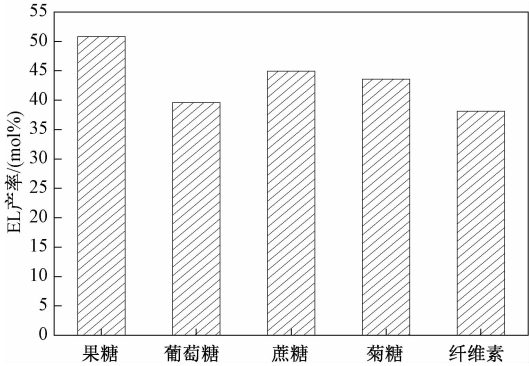


图8 不同原料转化生成乙酰丙酸乙酯

Fig.8 Effect of various carbohydrates on ethyl levulinate yield

3 结论

(1) 制备了不同负载量的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-USY}$, 催化纤维素转化生成 EL, 其中以 10% $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-USY}$ 的催化活性最佳. 对催化剂进行 XRD、FT-IR、BET、 $\text{NH}_3\text{-TPD}$ 和 TG-DTA 表征. 结果表明, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 成功负载到 USY 上, 且制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-USY}$ 固体酸能有效地催化纤维素醇解制备 EL.

(2) 在纤维素加入量为 20 g/L, 催化剂用量为 10 g/L, 反应温度为 200 ℃, 反应时间为 3 h 条件下, 催化纤维素转化生成 EL 的产率为 38.1 mol%. 催化剂使用 4 次后, EL 产率仍保持

在 30 mol% 以上. 制备的固体酸催化剂对催化果糖、葡萄糖、蔗糖和菊糖醇解生成 EL 具有良好的适用性.

参考文献:

[1] 孙培勤, 李博, 常春. 固体酸催化生物质制备乙酰丙酸酯的研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40(6): 9-11.

[2] 常春, 朱伟娜, 候胜利, 等. 纤维素在乙醇介质中直接生成乙酰丙酸乙酯的研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2013, 34(5): 104-108.

[3] KUWAHARA Y, FUJITANI T, YAMASHITA H. Esterification of levulinic acid with ethanol over sulfated mesoporous zirconosilicates: influences of the preparation conditions on the structural properties and catalytic performances[J]. Catalysis today, 2014 (237): 18-28.

[4] NEVES P, LIMA S, PILLINGER M, et al. Conversion of furfuryl alcohol to ethyl levulinate using porous aluminosilicate acid catalysts[J]. Catalysis today, 2013(218): 76-84.

[5] MELERO J A, MORALES G, IGLESIAS J, et al. Efficient conversion of levulinic acid into alkyl levulinates catalyzed by sulfonic mesostructured silicas[J]. Applied catalysis A: general, 2013 (466): 116-122.

[6] ZHAO S Q, XU G Z, CHANG C, et al. Direct production of Ethyl levulinate from carbohydrates catalyzed by H-ZSM-5 supported phosphotungstic Acid[J]. Bioresources, 2015, 10(2): 2223-2234.

[7] XU X L, ZHANG X L, ZOU W J, et al. Conversion of carbohydrates to methyl levulinate catalyzed by sulfated montmorillonite[J]. Catalysis communications, 2015(62): 67-70.

[8] 孙培勤, 赵世强, 常春, 等. 固体酸 USY 催化纤维素生成乙酰丙酸乙酯的实验研究[J]. 郑州大学学报(工学版), 2014, 35(3): 22-26.

[9] 李博, 常春, 朱伟娜, 等. 固体酸催化纤维素生成乙酰丙酸乙酯的试验研究[J]. 太阳能学报, 2015, 36(7): 1768-1772.

[10] NANDIWALE K Y, GAHANA G C, BOKADE V V. Phosphonated USY, a promising catalyst for the development of environmentally benign biodiesel (methyl acetate) process[J]. Journal of energy chemistry, 2015, 24(3): 285-290.

[11] HU X, LIEVENS C, LARCHER A, et al. Reaction pathways of glucose during esterification: effects of reaction parameters on the formation of humin type poly-

mers[J]. Bioresource technology, 2011, 102 (21) : 10104 – 10113.

[12] DADI A P, VARANASI S, SCHALL C A. Enhance-ment of cellulose saccharification kinetics using an ionic liquid pretreatment step[J]. Biotechnology and bio-engineering, 2006, 95 (5) : 904 – 910.

[13] WATANABE H. The study of factors influencing the depolymerisation of cellulose using a solid catalyst in ionic liquids [J]. Carbohydrate polymers, 2010, 80 (4) : 1168 – 1171.

Alcoholysis of Cellulose into Ethyl Levulinate Catalyzed by SO₄²⁻/ZrO₂/USY

CHANG Chun, AN Ran, KONG Pengfei

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Solid acid catalyst SO₄²⁻/ZrO₂/USY was prepared by precipitation-dipping method. And the effects of different parameters on the conversion of cellulose to ethyl levulinate were also investigated. The results showed that 10% SO₄²⁻/ZrO₂/USY presented the highest catalyst activity when calcined at 400 ℃ for 3 h, and the high yield (38.1 mol%) of EL was obtained at 200 ℃ for 3 h, with a catalyst dosage of 10 g/L. EL yields of 50.77 mol% , 39.55 mol% , 44.87 mol% and 43.59 mol% could be obtained from fructose, glucose, sucrose and inulin, respectively. The catalysts were characterized by XRD, FT-IR, BET, NH₃-TPD and TG-DTA. The prepared solid acid catalyst could be recycled and reused four times with good catalytic activity.

Key words: SO₄²⁻/ZrO₂/USY; cellulose; catalyze; alcoholysis; ethyl levulinate

(上接第 65 页)

Consolidation Properties of Ground Rubber Modified Soil-bentonite Backfills

HE Jun, YAN Xing, HU Xiaojin, WANG Xiaoqi

(College of Civil and Architectural Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: The waste tire ground rubber was used as a modified material, to enhance the contaminants adsorption capacity of soil-bentonite backfill. Based on the consolidation tests of soil-bentonite modified with ground rubber, the effects of ground rubber and simulated leachate on consolidation and compression properties were studied. The soil-bentonite modified with ground rubber was medium to high compressibility soil. As ground rubber particles had different compressibility and hydrophobicity from clay particles, the compressibility and consolidation velocity of the samples increased slightly with the increase of rubber mixing content. For the sample modified with bigger ground rubber, the compressibility and consolidation velocity were larger. When the rubber mixing content is constant, simulated leachate would decrease the liquid limit, the combined water and the thickness of absorbed water, which would reduce the compressibility and increase the consolidation velocity of the sample.

Key words: soil-bentonite modified with ground rubber; coefficient of consolidation; coefficient of compressibility; simulated leachate