

# $S_2O_8^{2-}/TiO_2$ Solid Acid for the Hydrolysis of Sucrose and Vinasse to LA

Ling Zeng, Huachang Jiang, Ruiqin Yang, Jianmin Jin

School of Biological and Chemical Engineering Zhejiang University of Science and Technology, Hang Zhou, China

Email: zeng-ling711@126.com

**Abstract:** The  $S_2O_8^{2-}/TiO_2$  catalyst sample was prepared by Sol-gel method from  $C_{16}H_{36}O_4Ti$ ,  $CH_3CH_2OH$ ,  $CH_3COOH$  and  $(NH_4)_2S_2O_8$ . By changing concentration of ammonium persulfate, baking time and baking temperature made solid super acid catalyst of  $S_2O_8^{2-}/TiO_2$  with single fact test. Characterized their capacity and frame though the method of Infrared Spectroscopy and BET surface area techniques. The sucrose and lees biomass were catalycticed in autoclave under  $160^\circ C$  and 24h With this catalyst, after it, using the liquid chromatography analysis the levulinic acid from the reaction on quantitative and qualitative. The results showed: the best experimental conditions for preparation of the catalyst was calcinating temperature at 773k, baking time 5h, the solubility of ammonium persulfate 0.2mol/L. and its catalytic activity was the highest; this kind of catalyst for the hydrolysis of sucrose and vinasse to levulic acid(LA), the yield of LA were 45% and 5.5%.

**Keywords:** Sol - gel method,  $S_2O_8^{2-}/TiO_2$  solid acid, sucrose, vinasse, levulinic acid

## $S_2O_8^{2-}/TiO_2$ 固体超强酸在蔗糖和酒糟提取乙酰丙酸的应用

曾 翎、姜华昌、杨瑞琴、金建民

浙江科技学院生物与化学工程学院 杭州, 中国, 310023

E-mail: [zeng-ling711@126.com](mailto:zeng-ling711@126.com)

**摘 要:** 本文以钛酸丁酯, 无水乙醇, 冰醋酸为原料, 过硫酸铵为负载体, 采用溶胶-凝胶法, 通过单因素实验改变过硫酸铵浓度、烘焙时间及烘焙温度三个变量制备  $S_2O_8^{2-}/TiO_2$  固体酸。通过红外光谱仪及氮吸附比表面仪对固体超强酸进行性能测定。用此催化剂在  $160^\circ C$  条件下的高压反应釜中催化蔗糖和酒糟生物质进行 24 小时反应得乙酰丙酸, 采用液相色谱法对产物乙酰丙酸进行定量定性分析。结果显示: 制备催化剂的最佳实验条件焙烧温度为 773K, 焙烧时间为 5h, 过硫酸铵浓度为 0.2mol/L 时制备的催化剂比表面积最大。将  $S_2O_8^{2-}/TiO_2$  固体酸催化剂用于蔗糖和酒糟水解制备乙酰丙酸, 获得 LA 产率分别为 45% 和 5.5%。

**关键词:** 溶胶-凝胶法、 $S_2O_8^{2-}/TiO_2$  固体酸、蔗糖、酒糟、乙酰丙酸

### 1、引言

随着能源危机的日益严重和不可再生资源的迅速消耗, 低碳经济越来越被人们所重视。利用可再生资源代替不可再生资源, 尤其是利用纤维素类的可再生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。生物质资源作为一种新的可再生能源, 具有贮存量丰富、可再生、使用无公害等优点, 已经被普遍认为是解决未来能源危机的根本出路之一。在众多的化工产品中, 乙酰丙酸 (levulinic acid) 是一种新型的绿色平台化合物, 因其广泛的用途而备

受关注。目前国内利用生物质资源转化乙酰丙酸的研究比较活跃<sup>[1-4]</sup>。乙酰丙酸生物质水解制备法是以含纤维素和淀粉等生物质为原料, 在无机酸的催化下高温共热, 生物质原料可分解成单糖, 再脱水形成 5-甲基糠醛, 然后进一步脱羧而生成乙酰丙酸。使用固体超强酸催化剂具有不腐蚀设备, 对水稳定, 制备简单和容易同产物分离等优点, 可以改变无机酸对环境的污染, 在工业逐渐受到人们的重视<sup>[5-8]</sup>。本文采用采用溶胶-凝胶法制备  $S_2O_8^{2-}/TiO_2$  固体超强酸, 并将其用于蔗糖和酒糟等生物质水解制备乙酰丙酸, 考察了制备

条件对催化剂的性能的影响。

## 2、实验部分

### 2.1、 $S_2O_8^{2-}/TiO_2$ 固体超强酸催化剂的制备

采用溶胶-凝胶法制备样品<sup>[9]</sup>，首先量取 20ml 无水乙醇置 250ml 烧杯中，再加入 10ml 钛酸丁酯，混合搅拌 20min，之后在强烈搅拌下滴加 10ml 冰醋酸调

节溶液 pH = 4~5。滴加完后，滴加配制好的过硫酸铵溶液，静置 10min，发现溶液凝胶，将烧杯放置 70℃ 的烘箱中，24h 后，用研钵碾碎，置于已设定条件的马福炉中煅烧。

本次实验通过改变过硫酸铵浓度、烘焙时间及烘焙温度三个变量得 27 个产品。如表 1。

Table 1. Different conditions of catalysts

表 1 不同条件下制得的催化剂

催化剂代号	焙烧温度 (°C)	焙烧时间 (h)	过硫酸铵浓度 (mol/L)	催化剂代号	焙烧温度 (°C)	焙烧时间 (h)	过硫酸铵浓度 (mol/L)	催化剂代号	焙烧温度 (°C)	焙烧时间 (h)	过硫酸铵浓度 (mol/L)
1	600	3	0.05	10	600	4	0.05	19	700	5	0.05
2	600	3	0.1	11	600	4	0.1	20	700	5	0.1
3	600	3	0.2	12	600	4	0.2	21	700	5	0.2
4	700	3	0.05	13	700	4	0.05	22	500	5	0.05
5	700	3	0.1	14	700	4	0.1	23	500	5	0.1
6	700	3	0.2	15	700	4	0.2	24	500	5	0.2
7	500	3	0.05	16	500	4	0.05	25	600	5	0.05
8	500	3	0.1	17	500	4	0.1	26	600	5	0.1
9	500	3	0.2	18	500	4	0.2	27	600	5	0.2

### 2.2 固体超强酸的表征

#### 2.2.1 固体超强酸的红外光谱测定

用 AVATAR 370 型傅立叶红外光谱仪测定催化剂的表面结构。在红外灯光的照射下，将少量 KBr 固体晶体颗粒在玛瑙研钵中充分研细，加入微量催化剂粉末，然后压制成透明薄片，用红外光谱仪分析。

#### 2.2.2 固体超强酸的氮吸附比表面(BET)测定

用 JW-004 型全自动氮吸附比表面仪对催化剂进行比表面测定。

### 2.3 乙酰丙酸的合成

#### 2.3.1 蔗糖制备乙酰丙酸

称取 100g 的蔗糖，将其溶解定容成 2000ml 的溶液，移取 10ml 蔗糖溶液与适量的固体酸催化剂同时加入到高压反应釜中，然后在 160℃ 下进行反应。反应 24h 后取出，冷却降至常温。

#### 2.3.2 生物质制备乙酰丙酸

将经过干燥，粉碎，筛分的酒糟生物质称取 1g，加入适量的固体酸催化剂，并与适量的蒸馏水同时加入到高压反应釜中，然后在 160℃ 下进行反应。反应 24h 后取出，冷却降至常温。

#### 2.3.3 分析反应产物中乙酰丙酸的含量

采用 Waters 2695 高效液相色谱仪系统进行分析，氢型阳离子交换色谱柱 AminexHPX-87H (300mm×7.8mm. 填料 9μm 磺化聚苯乙烯二乙烯基苯共聚物)，流动相用 0.04g/L  $H_2SO_4$ 。分析条件：流速 1.0mL/min，柱温 40℃，进样量 20μL。

## 3、结果与讨论

### 3.1 固体超强酸比表面积的分析

催化剂比表面积 BET 测试结果于表 2。从表 2 中可以看出，固体酸的焙烧温度对实验结果的影响最为显著，其次为焙烧时间，过硫酸铵浓度。

在相同的焙烧时间和过硫酸铵浓度下，焙烧温度 500℃ 时催化剂的比表面积较大。随着温度的增加而逐渐减小。这可能是随着焙烧温度的升高，样品的烧结和聚集的程度增大，导致比表面积的迅速减小。另外，随焙烧温度的升高固体超强酸表面严重失硫，也导致比表面积的减小，因为  $S_2O_8^{2-}$  的存在有利于提高氧化物载体的比表面积。但焙烧温度过高，会使催化剂表面的  $S_2O_8^{2-}$  以  $SO_x$  形式流失，导致硫含量、比表面积降低，固体酸结构受到破坏<sup>[14]</sup>。

Table 2. The BET of different catalysts

表 2 不同催化剂的比表面积

催化剂代号	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	催化剂号	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	催化剂代号	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)
1	68.99	10	14.03	19	71.94
2	16.09	11	15.96	20	7.639
3	58.94	12	52.27	21	18.13
4	10.92	13	8.538	22	127.3
5	20.20	14	11.34	23	122.4
6	41.21	15	17.53	24	117.1
7	40.55	16	63.91	25	64.50
8	72.67	17	66.42	26	66.73
9	78.16	18	76.58	27	68.78

在相同的焙烧温度下,焙烧时间对催化剂的 BET 也有影响。从表 2 可知,在 500℃下,焙烧 5 小时的催化剂样品比表面积比 3 小时的催化剂样品比表面积大。可能是因为时间内,过硫酸铵未完全分解,只有较少的气孔,导致较小的比表面积,但随着时间的延长,过硫酸铵分解完全,孔数增加,比表面积增大。但对于 700℃,可能温度过高,导致过硫酸铵迅速分解,但样品仍继续焙烧,因晶粒生长和烧结,催化剂的颗粒增大,从而使比表面积减小。

仅考虑过硫酸铵浓度变化时,固体酸的比表面积在 0.2mol/L 相对较大。可能是因为过硫酸铵的量增大,焙烧后产生较多的氨气,增加了 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> 表面孔的数量,从而比表面积增大。

综合上述,可得最佳实验条件应选择,焙烧温度为 500℃,焙烧时间为 5h,过硫酸铵浓度为 0.2mol/L,可获得具有较大比表面积的催化剂。

### 3.2 固体超强酸红外光谱分析

我们选择了催化剂比表面积大,反应活性较好的催化剂进行了红外光谱测试。图 1 是 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> 固体超强酸 22、23、24 号催化剂的红外光谱图。从图 1 中可得,存在 3425cm<sup>-1</sup>,1630 cm<sup>-1</sup>,1400cm<sup>-1</sup>左右,600~680cm<sup>-1</sup>左右四个吸收峰。这些峰与文献报道<sup>[10]</sup>的超强酸特征吸收峰的位置基本吻合。在 3425 cm<sup>-1</sup>处强而宽的吸收峰为羟基的伸缩振动吸收,而 1630.00 cm<sup>-1</sup>左右处的吸收峰则是吸附水的弯曲振动,而且这两个峰较强,说明固体超强酸表面易吸附较多羟基和一定量的水,容易使固体酸显示较强 B 酸性。1400 cm<sup>-1</sup>附近吸收峰是 O=S=O 和 O—S—O 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动峰,可被视为 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>促进超强酸的特征峰。可推断出, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>部分分解成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。样品在 660cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为顺磁性物种的特征吸收峰,说明所制备的固体酸存在磁性氧化物 TiO<sub>2</sub>。

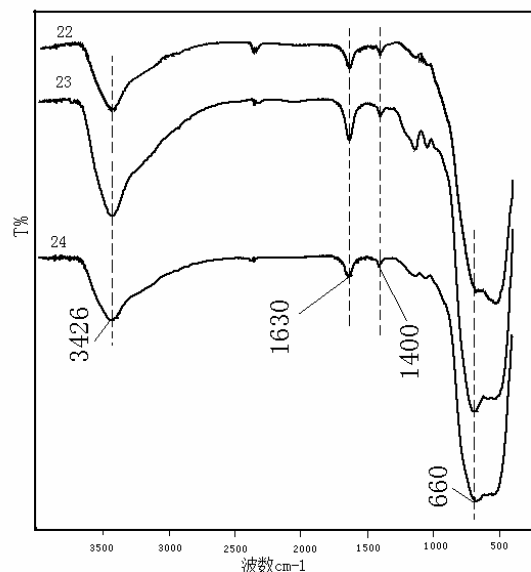
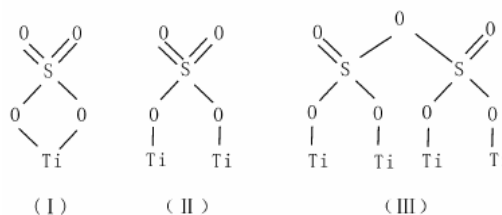


Figure 1. Infrared spectra of catalysts  
图 1. 催化剂的红外谱图

大多数金属氧化物表面与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>结合成双配位状态,根据 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的红外振动吸收峰位置区别整合与桥式配位,吸收峰在 1200 cm<sup>-1</sup>以下时,认为以桥式双配位为主,在 1200cm<sup>-1</sup>以上时,则认为是整合型双配位很明显。本实验催化剂样品既有以桥式双配位的形式与 Ti 原子结合,也有以整合型双配位与 Ti 原子结合,这种桥式配位与整合配位结构使 S=O 双键的诱导作用大大增强了与其作用的金属离子的 L 酸性。根据文献报道<sup>[11]</sup>,当硫含量高于 2 个 S 原子/nm<sup>2</sup>时,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的红外振动光谱会在>1400 cm<sup>-1</sup>的地方出现特征振动峰,而且可以把它归因于多聚硫酸根 S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>的振动。S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>是 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>分解产生的, S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>含一相当弱的过氧桥键,在加热至 200℃以上时就会按下式分解:



继续升温时, S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>也继续分解,其中经过中间态“SO<sub>3</sub><sup>-</sup>”最终分解为 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。样品的红外光谱图中存在 1400cm<sup>-1</sup>左右的吸收峰,可将其归因于多聚硫酸根 S<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>的振动。因而推测本研究的固体酸样品同时具有如下的三种活性位结构:



### 3.3 固体酸催化蔗糖水解反应性能测试的研究

将 S2O8<sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> 催化剂用于蔗糖水解制备乙酰丙酸反应，反应结果如下表 3。根据表 3 可知，S2O8<sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> 固体超强酸催化蔗糖的水解制备乙酰丙酸的活性挺高。

Table 3. Preparation of catalyst samples for sucrose hydrolysis yield of LA

表 3. 催化剂样品用于蔗糖水解制备 LA 的收率

序号	收率/%	序号	收率/%	序号	收率/%
1	42	10	32	19	16
2	33	11	20	20	15
3	39	12	19	21	16
4	32	13	17	22	47
5	31	14	17	23	41
6	34	15	16	24	43
7	35	16	33	25	30
8	42	17	42	26	34
9	45	18	41	27	31

注：反应条件温度 160℃下，反应时间 24 小时

对照表 2 和表 3 可知，乙酰丙酸收率大致随着催化剂比表面积增大而增大，可能由于比表面积越大，活性中心越多，活性越高，乙酰丙酸产率越高。可见比表面积的大小对催化剂的催化活性有着至关重要的影响。

从表 3 所得的获取乙酰丙酸产率与过硫酸铵浓度、烘焙时间及烘焙温度有影响，所得结果可知，773K 时随乙酰丙酸收率最大，随着催化剂焙烧温度的升高，乙酰丙酸产率相对减少，经分析可能因为随着焙烧温度的升高，催化剂逐渐烧结，导致比表面积减少，活性中心减少，活性降低，乙酰丙酸产率降低。

### 3.4、固体酸催化酒精水解反应性能测试的研究

将 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub> 催化剂再用于生物质酒精水解制备乙酰丙酸反应，反应结果如下表 4。根据表 4 可知，固体超强酸催化酒精的水解反应可得到一定量的乙酰丙酸，但收率相对蔗糖有所下降。从中间产物葡萄糖和 5-HMF 的峰面积都很大，还有很多的杂峰。可能由于反应时间太短或反应温度太低，导致反应不充分，也有可能酒精反应后产生的某种物质覆盖在催化剂表面使得催化剂活性中心减少，催化剂催化能力下降或失活，从而乙酰丙酸产率远低于蔗糖反应所乙酰丙酸产率。

Table 4. Preparation of catalyst samples for Vinasse hydrolysis yield of LA

表 4. 催化剂样品用于酒精水解制备 LA 的收率

序号	收率/%	序号	收率/%	序号	收率/%

1	5.4	10	3.4	19	2.5
2	3.6	11	3.1	20	2.8
3	5.2	12	3.3	21	2.7
4	3.8	13	2.3	22	3.9
5	3.5	14	2.5	23	5.5
6	3.7	15	2.1	24	3.8
7	4.5	16	4.3	25	2.8
8	5.8	17	5.4	26	3.3
9	5.7	18	4.7	27	3.2

注：反应条件温度 160℃下，反应时间 24 小时

对照表 2 和表 4 可知，乙酰丙酸收率大致随着催化剂比表面积的增大而增大，可能由于比表面积越大，活性中心越多，活性越高，乙酰丙酸产率越高。可见比表面积的大小对催化剂的催化活性有着至关重要的影响。500℃时乙酰丙酸收率最大，随着催化剂焙烧温度的升高，乙酰丙酸产率相对减少，经分析可能因为随着焙烧温度的升高，催化剂逐渐烧结，导致比表面积减少，活性中心减少，活性降低，乙酰丙酸产率降低。催化剂焙烧时间也对乙酰丙酸有影响，焙烧时间 3h 时催化剂活性最大，与比表面的大小相吻合。

从表 4 还可知，过硫酸铵浓度的改变对乙酰丙酸产率的影响不大。经分析可能因为过硫酸铵未能负载在主体催化剂表面，未增强催化剂的活性中心，所以过硫酸铵浓度的大小对催化剂催化能力的提高无影响，从而对乙酰丙酸产率无影响。随着焙烧时间的增加，乙酰丙酸产率降低。经分析可能因为随着焙烧时间的增加，催化剂逐渐烧结，比表面积降低，活性中心减少，活性降低，乙酰丙酸产率降低。

### References (参考文献)

- [1] Bozell Joseph J, Moens L, Eliot D C, et al. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2000, 28: 227-239.
- [2] Chang Chun, Ma Xiaojian, Cen Peilin. Advances in production and application of levulinic acid I J J. Chemical Industry and Engineering Progress, 2005, 24(4): 35 ~356 [3] Qi Fang, Hanna Milford A. Experimental studies for levulinic acid production from whole kernel grain sorghum[J]. Biore—source Technology, 2002, 81: 187-192.
- [3] Cha J Y, Hanna M A. Levulinic acid production based on extrusion and pressurized batch reaction[J]. Industrial Crops and Products, 2002, 16: 109\_—118.
- [4] Hu Zhong, Yang Wenbo, Sun Dan, et al. The optimum of enzyme conversion L-2. amino-a —Thiazoline-4-Carboxylic acid to L-Cysteine mediun based on esponse surface analysis [J]. Acta Scientianun Naturalium Universitatis Nankaiensis, 2004, 37(1): 83— 86.
- [6] Karen Wilson , James H. Clark. Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis. J Pure Appl. Chem, 2000, 72(7): 1313-1319
- [7] James H. Clark. Catalysis for green chemistry. Pure Appl. Chem., 2001, 73( 1), 103—111
- [8] H K Patel, R SJoshi, U V chudasama, et al. Use of Zirconium phosphate as a solid acid catalyst in some esterification reactions. J Indian Journal of Chemistry, 2008, 47: 348-352
- [9] MA Xuedan, GUO Daishi, JIANG Qizhong. Preparation and

- characterization of  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  and  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$  catalysts. Front. Chem. Eng. China 2007, 1(1): 45-49
- [10] Zhang Ping, Li Ping, Wei Yu, et al. nano  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$  of solid superacid infrared spectra and catalytic activity [J], Fine Chemicals, 2003, 20(3): 160-162
- [11] Liu Kangqiang, Kuang Chengxiu, Zhang Xinhua. The sol-gel process and characterization of  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$  Solid acid [J], Industrial Catalysis, 2007, 6: 48-51