文章编号: 1001-3555(2023)03-0241-11

介孔磷酸锡催化 1,3-二羟基丙酮制备乳酸甲酯

张胜红,张 杰,贾豪强,孙培永*,姚志龙

(北京石油化工学院新材料与化工学院,恩泽生物质精细化工北京市重点实验室,北京102617)

摘要: 以三嵌段聚合物 P123 为结构导向剂在水热条件下制备了介孔磷酸锡 (SnPO), 采用 XRD、N₂ 物理吸附、 TEM、FT-IR、Raman、XPS 和 Py-IR 对 SnPO 结构和酸性进行了表征并关联其催化 1,3-二羟基丙酮 (DHA) 制备 乳酸甲酯的性能. 结果表明: 500 ℃ 焙烧后的 SnPO 为层状介孔材料, 含有丰富的 Lewis (L) 酸位点, 能够在温和条 件下催化 DHA 制备乳酸甲酯. 该反应遵循平行-序列的反应路径, 需要 Brønsted (B) 酸和 L 酸的协同参与, 且相对 高的 L: B 值有助于提高乳酸甲酯选择性. 此外, SnPO 具有足够的结构稳定性, 有机物在其表面沉积而导致的失活 可以通过 500 ℃ 空气焙烧进行再生.

关键词:乳酸甲酯;1,3-二羟基丙酮;磷酸锡;催化;构效关系

中图分类号: O643.3 文献标志码: A DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.03.004

乳酸是制备生物可降解材料聚乳酸的主要单体,同时也作为一种重要的精细化学品广泛应用于 食品、医药、日化等领域^[1].目前,约90%的乳酸来 源于糖类原料的微生物发酵,存在与民争粮、反应 时间长、效率不高、副产物多且分离提纯困难等弊 端^[2].以非食用生物质及其衍生物为原料(如生物柴 油的副产物甘油),采用化学催化法制备乳酸酯并经 由水解得到乳酸,提供了一条规模化制备乳酸酯并经 由水解得到乳酸,提供了一条规模化制备乳酸的潜 在技术路线^[3].其中,如何实现1,3-二羟基丙酮 (DHA)中间产物向乳酸酯的定向转化,是提高乳酸 酯收率必须关注的问题之一.

DHA 催化转化制备乳酸酯方面, Hayashi 等^[4] 首先研究了醇溶剂中常见卤化物催化 DHA 脱水异 构为乳酸酯的性能, 发现 SnCl₄、SnCl₂等 Lewis(L) 酸能够高选择性地催化乳酸酯的生成并将其归因 于 Sn 离子独特的配位能力:即 Sn 与 C₃反应中间 体的羟基氧或羰基氧配位形成的复合物不仅有利 于 DHA 脱水生成丙酮醛 (PA), 而且能够促进后者 进一步发生 1,2-氢迁移反应生成乳酸酯. 相似的反 应结果在 DHA 催化转化制备乳酸的反应中也有报 道^[5], 只是以水为溶剂时 Sn 离子的催化活性有所降 低. 采用空间位阻较大的丁基逐步取代 SnCl₄ 的 CI 配体, 我们发现 Sn 的活性随丁基取代数目的增加 显著降低并在取代数目超过 3 时基本消失^[6], 这进 一步佐证 Sn 与 C₃ 物种的配位是制约其催化活性的关键因素.

虽然醇溶剂中 SnCl_x 能够高效催化三碳糖制备 乳酸酯, 但催化剂的分离和设备腐蚀问题严重限制 了其工业应用. 为此, 研究人员采用水热晶化法制备 了 Sn- β 分子筛并以此为催化剂, 在甲醇溶剂中实现 了 99% 的乳酸甲酯收率^[7]. 由于 Sn- β 分子筛水热制 备过程周期长、工序多、涉及剧毒的 HF 酸且生产 成本昂贵, 采用离子交换等后处理方法制备的 Sn- $\beta^{[7-9]}$ 、Sn-MFI^[10]、Sn-USY^[11]、Sn-Mon^[12]、Sn/meso-SiO₂^[13-15]等含锡分子筛得以集中研究. 这些催化剂 在反应中或多或少地出现 Sn 的流失或聚集失活, 结构稳定性仍需改进, 因此, 有必要进一步开发制备 过程简单且结构稳定的含锡固体 L 酸用于乳酸酯 的制备.

近年来,磷酸锡作为一种新型固体酸在生物质 及其平台分子的催化转化中日益得到关注.该类物 质具有大比表面积、高水热稳定性和丰富的 L 酸, 作为催化剂或载体广泛应用于 DHA^[16]、葡萄糖^[17-19]、 果糖^[17]等分子的脱水和异构化反应.例如,采用聚 乙二醇修饰的磷酸锡作为相转移催化剂, DHA 转化 为乳酸的收率在 140 ℃ 时能够达到 96.1%^[16].此外, 相比于水体系中 DHA 向乳酸的催化转化,醇溶剂 中 DHA 催化转化为相应乳酸酯的反应速率要高一

收稿日期: 2023-01-08;修回日期: 2023-02-20.

基金项目:北京市教育委员会科技计划项目 (KM 201910017010)(Scientific Research Project of Beijing Municipal Education Commission (KM 20191001 7010)).

作者简介: 张胜红 (1982-), 男, 博士 (Zhang Sheng-hong(1982-), Male, PhD).

^{*} 通信联系人, E-mail: sunpeiyong@bipt.edu.cn.

个数量级^[20], 暗示有望在更为温和的条件下实现 DHA 向乳酸酯的转化. 遗憾的是, 这方面的研究目 前主要集中在 Sn 改性的分子筛^[7-15], 鲜有关注磷酸 锡在 DHA 催化转化制备乳酸酯中的应用及其反应 过程.

为此,我们采用三嵌段共聚物 P123 为结构导向剂在水热条件下制备介孔磷酸锡 (SnPO),详细考察了 SnPO 结构和表面酸性影响其催化 DHA 制备 乳酸甲酯反应性能的规律,并初步分析了 SnPO 催化 DHA 制备乳酸甲酯的反应路径.相关探索有望加深理解 SnPO 催化 DHA 制备乳酸甲酯的构效关系和反应过程,为生物质制备乳酸酯工业催化剂的设计和工艺开发提供借鉴.

1 实验部分

1.1 试剂

1,3-二羟基丙酮 (质量分数≥97%)、丙酮醛 (质量分数为40%的水溶液),百灵威科技有限公司;甲醇、乙醇、乳酸甲酯、丙酮醛缩二甲醇,分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司; Pluronic P-123 (PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀,分子量为5800),美国默克公司;五水合四氯化锡 (SnCl₄·5H₂O)、磷酸 (质量分数≥85.0%),国药集团化学试剂有限公司.

1.2 催化剂制备与表征

1.2.1 磷酸锡的制备

介孔磷酸锡采用文献报道的方法^[17]进行制备. 首先将 11.5 g H₃PO₄ (0.1 mol)和 10 g P123 溶于 150 mL 去离子水中,室温搅拌 3 h 至 P123 完全溶 解;然后将 35 g SnCl₄·5H₂O (0.1 mol)溶于 50 mL 去离子水中并缓慢滴加到上述磷酸溶液中,滴加完 毕后继续搅拌 3 h;最后将上述混合溶液转入具有 特氟龙内衬的不锈钢密闭反应釜内并在 80 ℃ 烘箱 中老化 72 h. 过滤收集得到的白色物质,用水和乙醇 多次洗涤,直至滤液检测不到氯离子,120 ℃ 过夜干 燥后分别在 300、400、500、600和 700 ℃ 的流动 空气中焙烧 4 h,得到的样品记作 SnPO-x (x 代表焙 烧温度,如 SnPO-500).

1.2.2 磷酸锡的表征

磷酸锡样品中 Sn 和 P 的含量采用电感耦合等 离子体原子发射光谱仪 (ICP-OES, Agilent 730) 进 行测定; 比表面积和孔结构采用 N₂ 物理吸附进行 分析. 样品首先在 300 ℃ 真空脱气处理 2 h, 然后利 用 Autosorb-iQ 气体吸附分析仪 (Quantachrome) 在 液氮温度 (-196 ℃) 下进行 N2 吸附和脱附实验, 采 用多点 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算比表 面积 SBET, 采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法计 算孔直径 D_p并以 P/P₀=0.99 处的吸附量计算孔体 积 V_n;样品的晶相结构采用粉末 X-射线衍射 (XRD, Rigaku D/Max-2600) 进行表征, 测试条件为: Cu 靶 (K_a, λ = 0.154 2 nm), 工作电压 40 kV, 电流 120 mA, 扫描速率 4 (°)/min; 样品的形貌和微观结构采用场 发射透射电子显微镜 (TEM, JEOL JEM 2100) 进行 分析; 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 和 Raman 光谱 分别采用 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪和 inVia Raman 光谱仪 (633 nm, Renishaw) 进行记录; 酸量及其分布采用吡啶吸附红外光谱 (Py-IR) 进行 分析, 样品首先在 350 ℃ 真空 (低于 10⁻² Pa) 脱气 处理品 2 h, 降温至 50 ℃ 后吸附吡啶 0.5 h, 然后分 别升温至 200 和 350 ℃ 并真空脱附吡啶 0.5 h, 同时 记录 400~4 000 cm⁻¹ 范围内的红外信号; Sn 和 P 的 电子结合能采用带单色器的铝靶 X-射线源 (Al Ka, hv = 1 486.7 eV) 的光电子能谱仪 (XPS, EscaLab 250Xi)进行测定,能谱数据以Cls电子结合能 284.8 eV 作为标准进行校正;反应后催化剂表面的 沉积物采用热重-差热 (TG-DTA, Thermo SDT-650) 技术进行分析.

1.3 催化性能评价

SnPO 催化 DHA 制备乳酸甲酯的性能采用釜 式平行反应仪 (WattcasWP-TDC-020P) 进行评价. 在容量为 20 mL 的硬质玻璃反应管中加入 10 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 DHA 甲醇溶液和一定质量的 催化剂, 以 5 ℃/min 的速率升温到目标温度并开始 计时. 反应结束后, 产物经水浴冷却和滤膜 (0.45 μ m) 分离后进行色谱分析. 其中, DHA 转化率采用配置 有 Bio-Rad Aminex HPX-87H 糖分析柱 (300×7.8 mm) 的高效液相色谱仪 (HPLC, Agilent 1200 Infinity) 进 行定量, 产物选择性采用配置有 Supelco WAX-10 毛细管柱 (30 m×0.32 mm×0.5 μ m) 的气相色谱仪 (GC, Shimadzu GC-2014) 进行分析. 产物主要有乳 酸甲酯 (ML)、甘油醛缩二甲醇 (GLADA) 和丙酮 醛缩二甲醇 (PADA). 其中, DHA 的转化率[*X*(DHA)] 和产物 P_i 选择性[*S*(P_i)]分别采用以下公式进行计算:

$$X(\text{DHA}) = \frac{n(\text{DHA})_0 - n(\text{DHA})_{\text{R}}}{n(\text{DHA})_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$S(P_{\rm i}) = \frac{n(P_{\rm i})_{\rm R}}{n({\rm DHA})_{\rm 0} - n({\rm DHA})_{\rm R}} \times 100\%$$
(2)

式中: $n(DHA)_0$ 、 $n(DHA)_R$ 和 $n(P_i)_R$ 分别表示反应前 后溶液中 DHA 的物质的量以及反应后产物 P_i 的生 成量.

2 结果与讨论

- 2.1 催化剂的表征
- 2.1.1 催化剂形貌和结构

以 P123 为结构导向剂, SnPO 催化剂采用水热

此外, 随焙烧温度从 300 提高到 700 ℃, 回滞环

逐渐向 P/P₀ 高压区偏移, 说明提高焙烧温度有利于

法进行制备,其中 SnCl₄·5H₂O 和 H₃PO₄ 的投料摩尔 比为 1:1. ICP-AES 元素分析结果显示,所得 SnPO 样品中的 Sn:P 摩尔比为 0.98,与制备过程 中 Sn 和 P 的用量摩尔比吻合.不同温度焙烧的 SnPO 样品的氮气物理吸附-脱附曲线如图 1(a)所 示.所有样品都具有第IV类型的吸脱附等温线,在 *P*/P₀为 0.6~0.85 区 间形成 H1-型 回滞环,表明 SnPO 样品具有相对均匀的圆柱形介孔结构.



图 1 不同温度焙烧后 SnPO 样品的 (a)N₂ 吸脱附曲线; (b) XRD; (c) 小角 XRD; (d) FT-IR 和 (e) Raman 图谱 Fig.1 (a) N₂ adsorption-desorption isotherms; (b) XRD and (c) SAXRD patterns; (d) FT-IR and (e) Ramanspectra of the SnPO samples calcined at different temperatures

表1 焙烧温度对 SnPO 样品物理化学性质的影响

 Table 1 Effect of the calcination temperature on the physiochemical properties of SnPO samples

获得较大尺寸的孔径. 考虑到 SnPO 具有类似 SBA-	physiochemical properties of SnPO sample			es
15 的二维孔道结构, 其孔径采用 BJH 方法基于氮	Samples	$S_{\rm BET}$	$V_{ m p}$	$D_{\rm p}$
气吸脱附等温线的吸附进行计算.结果如表1所列.	Samples	$/(m^2 \cdot g^{-1})$	$/(mL \cdot g^{-1})$	/nm
随焙烧温度从 300 提高到 700 ℃ SnPO 的孔径从	SnPO-300	268	0.398	5.3
53 增大到 75 nm 与此不同 SnPO 的比表面积和	SnPO-400	254	0.378	5.6
孔休积在 300~500 ℃ 温度区间无明显变化 伯温度	SnPO-500	279	0.445	6.1
进一步提高到 700 ℃ 时 中和阳显下路 综合分析样	SnPO-600	229	0.381	6.4
□ 少旋间到 /00 ℃时 田珑切亚下阵. 尔百万仞件	SnPO-700	203	0.374	7.5
ппп比衣面你们们在你,300 U / 2 直的后尻值, 此				

时 SnPO-500 的比表面积、孔体积和孔径分别为 279 m²·g⁻¹、0.445 mL·g⁻¹ 和 6.1 nm.

图 1(b) 和 1(c) 分别为不同温度焙烧的 SnPO 样品的常规 XRD 谱图和小角度 X-射线衍射 (SAXRD) 图谱. 新鲜制备的 SnPO 样品仅在 15°~40°范围内展现出宽泛的衍射峰包,未出现 SnO₂、Sn(HPO₄)₂、Sn₃(PO₄)₄、SnP₂O₇等晶相的衍射峰,证实水热法制备的 SnPO 样品中不存在长程有序的磷酸锡晶相,其主要以无定型的形式存在. 随焙烧温度从 300 提高到 700 ℃, SnPO 样品的常规 XRD 谱图未发生明显改变且没有观察到新的衍射峰,但 500 ℃ 焙烧后其 SAXRD 图谱在 2*θ* 为 0.76°处出现明显的衍射峰,表明焙烧移除结构导向剂 P123 后 SnPO 样品能够形成类似 SBA-15 的孔结构且具有良好的热稳定性.

SnPO 样品的组成和结构进一步采用 FT-IR 和 Raman 光谱进行确认,结果如图 1(d) 和 1(e) 所示. 图 1(d) 中以 1 095 cm⁻¹ 为中心的强吸收峰对应于 Sn-O-P的不对称伸缩振动, 760 cm⁻¹ 处的弱吸收 峰源于 P-O-P 桥联键的不对称振动, 526 cm⁻¹ 处 的弱吸收峰则归属于 PO,的弯曲振动,证实 SnPO 样品中磷酸锡骨架的存在[16-18].此外,3400~ 3 600 cm⁻¹ 处的宽吸收带源于表面羟基的不对称伸 缩振动.1628 cm⁻¹处的锐吸收峰则是由表面吸附水 分子的弯曲振动引起^[17].和FT-IR图谱相比, Raman 光谱对 SnPO 的晶相和表面结构更为灵敏.不同温 度焙烧的 SnPO 样品在 330、421、497、578、1044 和1 165 cm⁻¹处均出现明显的 Raman 峰. 其中, 330 cm⁻¹ 处的峰归属于磷酸根中 O-P-O 的变形 振动 δ(PO₂), 400~500和 500~600 cm⁻¹ 处的峰分别 对应于 O-P-O 的 v₂ 和 v₄ 弯曲振动, 970 cm⁻¹ 处 的弱峰归属于 P-O-P 的特征振动, 1 044 和 1 165 cm⁻¹ 处的峰则源于磷酸根离子中 O-P-O 的不对称伸缩振动 vas(PO2)^[21-22]. 上述 FT-IR 和 Raman 图谱分析结果表明,实验制备的 SnPO 样品主要以 正磷酸盐形式存在,同时伴随着少量的焦磷酸盐.

SnPO 样品的形貌和微观结构进一步采用 TEM 进行分析,结果如图 2 所示. SnPO 由粒径不一的片状纳米粒子聚集堆叠而成,呈现典型的层状结构且 具有类似 SBA-15 的二维孔道结构,与图 1(a) 中氮 气物理吸脱附实验中的回滞环类型吻合.由 TEM 图像估算 SnPO-500 样品的孔径为 4.8 nm,略低于 BJH 法计算得到的 6.1 nm(表 1).结合氮气物理吸脱

附数据,可知 SnPO 样品为二维介孔层状材料,与 Dutta 等^[17] 报道的结果一致且符合图 1(b) 和 1(c) 中 的 XRD 表征结果.



图 2 SnPO-500 样品的 TEM 图片 Fig.2 TEM image of the SnPO-500 sample

SnPO 样品中 Sn 和 P 的价态采用 XPS 进行分 析, 结果如图 3 所示.图 3(a) 中结合能为 487.0 和 495.4 eV 处的峰分别对应于 Sn $3d_{5/2}$ 和 Sn $3d_{3/2}$, 并 且二者之间的电子结合能差值为 8.4 eV, 证实 SnPO 样品中 Sn 元素以 Sn⁴⁺的形式存在^[23];图 3(b) 中 P 2p 在 133.5 eV 处的结合能为 P $2p_{3/2}$ 和 P $2p_{1/2}$ 的叠加, 对应于 PO₄ 四面体配位的 P⁵⁺且对正磷酸 根、焦磷酸根等离子环境不敏感^[24].综合分析 SnPO 样品的 FT-IR、Raman 和 XPS 图谱表征结果, 可知 Sn₃(PO₄)₄ 是 SnPO 样品中的主要物种, 尽管 XPS 结果显示 SnPO 表面的 P : Sn 摩尔比 (1.21 : 1) 略低于 Sn₃(PO₄)₄ 的理论值 (1.33 : 1).

2.1.2 催化剂的酸性

SnPO 样品的酸性采用原位 Py-IR 技术进行表征,结果如图 4 所示.1 540 和1 450 cm⁻¹ 附近的弯曲振动吸收峰分别对应于吡啶在 B 酸和 L 酸位点的吸附,1 490 cm⁻¹ 处的吸收峰则是吸附在 B 酸和 L 酸位点的吡啶分子振动效应的叠加,表明 SnPO 表面同时存在 B 酸和 L 酸物种. Wang等^[16] 认为,B 酸主要来源于 SnPO 表面的 P-OH 物种,L 酸则源于 Sn-O-P 骨架中四面体配位的 Sn 以及配位不饱和的 Sn 离子.

SnPO 表面 B 酸和 L 酸的强度分布采用不同脱 附温度的 Py-IR 图谱进行分析. 图 4(a) 中 200 ℃ 的 低温 Py-IR 图谱给出的是 SnPO 表面的总酸量及其 分布, 图 4(b) 中 350 ℃ 的高温 Py-IR 图谱反映的是



图 3 新鲜和反应后 SnPO-500 催化剂的 (a) Sn 3d 和 (b) P 2p XPS 图谱 Fig.3 (a) Sn 3d and (b) P 2p XPS spectra of the fresh and used SnPO-500 catalysts



图 4 不同温度焙烧的 SnPO 样品在 (a) 200 ℃ 和 (b) 350 ℃ 的吡啶红外图谱 Fig.4 Py-IR spectra recorded at (a) 200 ℃ and (b) 350 ℃ for the SnPO samples calcined at different temperatures

中强酸及其分布. 基于图 4 中 B 酸和 L 酸吸收峰的 面积及 Emeis 报道的摩尔消光系数^[25], 表 2 列出了 不同温度焙烧后 SnPO 催化剂的酸量及其分布. 300 ℃ 焙烧后的 SnPO 表面主要存在弱 L 酸, 中强 L 酸和 B 酸, 分别为 26 和 17 µmol·g⁻¹, 即二者酸量

的比值 (L : B) 为 1.5; 随焙烧温度从 300 提高到 500 ℃, SnPO 表面中强 B 酸的量无明显变化, 但中 强 L 酸的量从 26 大幅度提高到 63 μmol·g⁻¹, L : B 的值也相应从 1.5 提高到 3.0; 进一步提高焙烧温度 到 700 ℃, SnPO 表面中强 B 酸的量基本不变, 中强

Table 2 Amounts of B and L acid sites on the SnPO catalysts calcined at different temperatures								
<i>T</i> /℃ —	Total acid/(µmol·g ⁻¹ , 200 °C)				Medium & strong acid /(μ mol g ⁻¹ , 350 °C)			
	В	L	B+L	L/B	В	L	B+L	L/B
_	33	114	147	3.5	14	46	60	3.3
300	25	118	143	4.7	17	26	43	1.5
500	43	179	223	4.1	21	63	84	3.0
700	30	127	157	4.2	21	41	62	2.0

表 2 焙烧温度对 SnPO 样品 B 酸和 L 酸的影响

L 酸的量却从 63 显著降低到 41 μ mol·g⁻¹, 同时伴随 着 L:B 值减小为 2.0. 以上数据表明, SnPO 样品的 适宜焙烧温度为 500 ℃, 此时催化剂的酸性最强, 中 强酸量达到 84 μ mol·g⁻¹且中强 L 酸的含量最高 (L:B = 3.0).

2.2 催化反应性能评价

2.2.1 催化剂构效关系

焙烧温度能够调变 SnPO 催化剂的比表面积、 孔体积和表面酸性,进而影响其催化 DHA 制备乳 酸甲酯的性能,如表 3 所列.随 SnPO 焙烧温度从 300 提高到 600 ℃, DHA 的转化率维持在 58% 左 右, 但进一步提高焙烧温度到 700 ℃ 却导致 DHA 的转化率下降为 46.1%, 与催化剂比表面积和孔体 积的变化规律一致. 采用未添加 P123 制备的 (具有 更低比表面积 (142 m²·g⁻¹) 和孔体积 (0.213 mL·g⁻¹)) SnPO 作为催化剂, DHA 的转化率则进一步降低为 34.4%. Pighin 等^[26] 认为 DHA 的脱水异构反应对催 化剂的酸强度并不敏感, 中等强度甚至弱的 B 酸均可以催化 DHA 的转化, 因此实验得到的 DHA 转化 率与 SnPO 的酸强度及分布无明显关联, 反而与催 化剂的比表面积和孔体积正相关, 暗示催化剂的活 性更多取决于其表面酸性位点的可及程度.

表 3	焙烧温度对	SnPO f	崔化 DHA	制备乳酸甲	酯反应性能的影响

Table 3 Effect of calcination temperature on the performance of SnPO catalysts in the conversion of DHA to methyl lactate

<i>T/</i> °C	X(DHA)/%	Selectivity/%			
		ML	GLADA	PADA	
300	57.2	59.4	3.5	37.1	
400	58.1	63.4	3.8	32.9	
500	56.2	74.6	2.6	22.8	
600	60.2	48.5	11.2	40.4	
700	46.1	39.2	17.6	43.2	

Conditions: 5 mmol DHA in 10 mL methanol, 0.2 g SnPO-500 catalysts, 40 °C, 2 h

与 DHA 转化率不同, 乳酸甲酯的选择性随 SnPO 焙烧温度的提高从 59.4% 开始增大, 在 500 ℃ 焙烧后达到最大值 74.6%, 然后快速降低为 39.2%; 相应地, 乳酸甲酯的收率在 SnPO-500 为催化剂时 达到最大值 41.9%, 证实 SnPO 催化剂的适宜焙烧 温度为 500 ℃. 乳酸甲酯选择性随催化剂焙烧温度 的演化与其表面中强酸量及 L:B值的变化规律一 致, 表明 DHA 催化转化的产物分布与催化剂的酸 性密切相关, 即 L 酸的增强及 L:B值的提高能够 加速丙酮醛及其缩醛发生 Cannizzaro 重排转化为 乳酸甲酯, 而过量的 B 酸则有利于副产物 GLADA 和 PADA 的生成. 因此, DHA 向乳酸甲酯的催化转 化需要 B 酸和 L 酸的协同参与, 理想的 SnPO 催化 剂应该具备温和的 B 酸、较强的 L 酸和适宜的 L:B比值^[14,27].

2.2.2 催化反应过程

为理解 SnPO 催化 DAH 制备乳酸甲酯的反应 过程,我们系统研究了反应温度、催化剂用量和反 应时间对产物分布的影响,结果如图 5 所示.图 5(a)

显示随反应温度从 20 升高到 80 ℃, DHA 的转化率 和乳酸甲酯的选择性分别从 4.0% 和 26.3% 提高到 95.8% 和 75.6%, GLADA 和 PADA 的选择性则相 应从 11.0% 和 62.7% 降低为 0 和 24.4%, GLADA/ PADA 和乳酸甲酯选择性此消彼长的关系表明上述 体系中存在竞争的平行反应路径. 相似的产物分布 规律随催化剂用量的增加也能观察到(图 5(b)),尽 管催化剂用量对产物分布的影响不如反应温度那么 明显.图 5(c)进一步详细给出了 SnPO 催化 DHA 转化反应中产物分布的时间变化曲线. GLADA 的 选择性在反应 20 min 后为 43.2%, 但随反应时间的 延长持续降低直至消失, 表明初始生成的 GLADA 不稳定且能够转化为其他产物;不同于 GLADA, PADA 的选择性随反应时间的延长先升高后降低, 在反应1h后达到最高值62.9%, 暗示 PADA 为反 应中间产物.与 GLADA 和 PADA 的变化趋势相反, 乳酸甲酯的选择性随反应时间的延长持续增大且三 者选择性的加和基本保持恒定,证实乳酸甲酯在反 应条件下为热力学稳定产物并且能够由 GLADA





(Conditions: (a) 5 mmol DHA, 10 mL methanol, 0.1 g SnPO-500, 2 h; (b) 5 mmol DHA, 10 mL methanol, 2 h, 40 ℃; (c) 5 mmol DHA, 10 mL methanol, 0.1 g SnPO-500, 40 ℃; (d) 5 mmol PA, 30 mmol H₂O,

10 mL methanol, 0.05 g SnPO-500, 40 °C)

和 PADA 转化而来. 此外, 80 ℃ 反应 2 h 后乳酸甲 酯的收率达到 72.4%, 接近相似条件下 Sn-β 分子筛 获得的乳酸甲酯收率 (~75%)^[7], 表明 SnPO 在 DHA 催化转化制备乳酸甲酯反应中具有类似 Sn-β 的活 性和选择性.

作为 DHA 催化转化制备乳酸甲酯的副产物, GLADA 和 PADA 分别来源于中间产物甘油醛 (GLA) 以及丙酮醛 (PA) 和甲醇的缩合 (如图 6 所 示). 尽管色谱分析中并未观察到 GLA 和 PA, 这可 能源于 GLA 和 PA 在甲醇溶剂中倾向于以缩醛的 形式存在, 尤其是在反应体系中含有 B 酸催化剂 时^[27]. 其中, GLA 是 DHA 的同分异构体且可以在酸 催化下脱水生成 PA, 后者进一步在 B 酸作用下生 成 PADA 或在 L 酸作用下发生 Cannizzaro 重排生成乳酸酯^[12,26]. 这一推论得到图 5(d) 中的对照试验结果支持, 即以 PA 为反应物仅能得到乳酸甲酯和 PADA, 且后者随着反应时间的延长逐步转化为乳酸甲酯. SnPO 催化剂具有适宜的 B 酸和 L 酸, 在催化 PA 生成乳酸甲酯的同时通过可逆的缩醛反应平衡不断拉动 GLADA 和 PADA 转化为热力学稳定的乳酸甲酯, 如图 6 所示. 相似的反应网络和路径在含 Sn 分子筛催化 DHA 制备乳酸甲酯^[10] 以及乳酸乙酯^[14] 的反应中也有报道.

2.2.3 催化剂的稳定性

SnPO 催化剂的稳定性采用连续循环反应进行 评价,结果如图 7 所示. 控制反应温度和时间分别 分

化



图 6 SnPO 催化 DHA 制备乳酸甲酯的反应路径示意图 Fig.6 The proposed reaction network for the conversion of DHA to methyl lactate catalyzed by SnPO





Fig.7 Consecutive runs of the SnPO-500 catalyst in the catalytic conversion of DHA to methyl lactate

(Conditions: 5 mmol DHA in 10 mL methanol, 0.1 g SnPO-500 catalysts, 40 °C, 2 h)

为 40 ℃ 和 2 h, 单次反应后的催化剂经离心分离后 直接用于下一次反应. 连续反应 5 次后, DHA 的转 化率和乳酸甲酯的选择性分别从 55.0% 和 73.2% 降低为 39.3% 和 9.9%, 证实 SnPO 催化剂在反应中 存在明显的失活. 与 DHA 转化率相比, 乳酸甲酯选 择性降低的程度尤为显著, 暗示与之相关的 L 酸的 可及度在连续反应中快速降低. 为探究失活原因, 系 统分析了反应后 SnPO 催化剂的结构和表面性质, 结果如图 3 和图 8 所示.反应后的催化剂具有与新 鲜 SnPO 相似的 XRD 谱图 (图 8(a)) 和相同的 Sn 3d 及 P 2p 电子结合能 (图 3),表明 SnPO 在甲醇溶 剂中具有足够的结构稳定性,未发生水解或醇解而 生成 SnO₂.此外,过滤后的反应溶液进行 ICP-AES 分析时未检测出 Sn 的含量,说明 SnPO 在反应中未 出现溶解流失.图 8(b)中的 TG 曲线进一步显示反 应后的 SnPO 催化剂在 200~300 和 500~550 ℃ 时 存在明显的失重,分别对应于催化剂表面吸附的有 机物和高分子聚合物 (如胡敏素)的燃烧^[16],证实有 机物种在 SnPO 表面的沉积.有机物覆盖 SnPO 的 表面直接导致催化剂活性 L 酸位点可及程度的降 低, XPS 测得的表面 P: Sn 摩尔比也相应地从反应 前的 1.21 增大到 1.24.

连续反应 5 次后的催化剂以甲醇为溶剂采用超 声辅助充分洗涤后, DHA 的转化率和乳酸甲酯的选 择性分别上升到 46.2% 和 20.4%, 说明甲醇洗涤能 够部分移除催化剂表面的沉积物. 与甲醇洗涤不同, 反应后的 SnPO 催化剂经 500 ℃ 空气焙烧后其活 性基本得到恢复, DHA 的转化率达到 53.4%, 接近 新鲜催化剂 (为 55.0%), 与图 8(c) 中测得的未见明 显减少的弱酸总量 (195 μmol·g⁻¹) 一致. 尽管如此, 和新鲜 SnPO-500 相比, 再生催化剂表面中强酸的 L:B值却从 3.0 降低到 2.4, 表明焙烧再生后催化 剂表面的中强 L 酸显著减少, 乳酸甲酯的选择性也



图 8 反应后 SnPO-500 催化剂的 (a) XRD; (b) TG 和 (c) Py-IR 图谱 Fig.8 (a) XRD patterns; (b) TG curves and (c) Py-IR profiles of the used SnPO-500 catalysts

相应从 73.2% 降低为 59.0%. 以上分析结果显示, 有 机物沉积是 SnPO 失活的主要原因, 高温焙烧是再 生催化剂的有效手段.

3 结论

我们以 P123 为结构导向剂采用水热法制备了 SnPO 固体 L 酸,并初步探讨了其催化 DHA 制备乳 酸甲酯的构效关系和反应过程. 500 ℃ 焙烧的 SnPO 为层状介孔材料,具有丰富的 L 酸位点,能够 在 40 ℃ 的温和条件下催化 DHA 高选择性地制备 乳酸甲酯. 该反应遵循平行-序列反应路径,乳酸甲 酯为热力学稳定产物且其生成需要催化剂表面 B 和 L 酸的协同参与. SnPO 在 DHA 催化转化制备乳 酸甲酯反应中具有足够的结构稳定性,而有机物沉 积导致的催化剂失活可以通过焙烧进行再生,但再 生催化剂的选择性有所降低. 我们进行此项工作,可 以为乳酸酯制备技术及催化剂的研发提供参考.

参考文献:

- [1] Tang Cheng (唐成), Li Shuang-ming(李双明), Yu Sansan(于三三). Research progress of solid catalysts for catalytic conversion of glycerol to lactic acid (固体催化剂用于甘油催化转化制备乳酸研究进展)[J]. J Mol Catal (China) (分子催化), 2022, 36(4): 398-401.
- [2] Sun Qi-mei(孙启梅), Qiao Kai(乔凯), Wang Lingmin(王领民), et al. Advances in separation and purification of lactic acid from fermentation broths(发酵液中 乳酸的分离提取研究进展)[J]. Chem Ind Eng Prog(化 工进展), 2016, 35(9): 2656-2662.
- [3] Purushothaman R K P, van Haveren J, Melian-Cabrera

I, *et al.* Base-free, one-pot chemocatalytic conversion of glycerol to methyl lactate using supported gold catalysts[J]. *ChemSusChem*, 2014, **7**(4): 1140–1147.

- [4] Hayashi Y, Sasaki Y. Tin-catalyzed conversion of trioses to alkyl lactates in alcohol solution[J]. Chem Commun, 2005, 21: 2716–2718.
- [5] Jolimaitre E, Delcroix D, Essayem N, et al. Dihydroxyacetone conversion into lactic acid in an aqueous medium in the presence of metal salts: influence of the ionic thermodynamic equilibrium on the reaction performance[J]. Catal Sci Technol, 2018, 8(5): 1349– 1356.
- [6] Jia Hao-qiang(贾豪强), Jiang Bo(姜 波), Sun Pei-yong (孙培永), et al. Tin-catalyzed conversion of dihydroxyacetone to methyl lactate and its reaction process(锡催 化二羟基丙酮制备乳酸甲酯及其反应过程)[J]. J Beijing Institute Petrochem Technol (北京石油化工学 院学报), 2022, 30(4): 1-5.
- [7] Taarning E, Saravanamurugan S, Spangsberg H M, et al. Zeolite-catalyzed isomerization of triose sugars[J]. ChemSusChem, 2009, 2(7): 625–627.
- [8] Luo Q Q, Lu T L, Xu J, et al. Conversion of dihydroxyacetone to methyl pyruvate catalyzed by hybrid molecular sieves at low temperature: A strategy for the green utilization of glycerol[J]. Catal Lett, 2020, 150(6): 1641–1649.
- [9] Pour Z A, Boer D G, Fang S, et al. Bimetallic zeolite beta beads with hierarchical porosity as Brønsted-Lewis solid acid catalysts for the synthesis of methyl lactate[J]. Catalysts, 2021, 11(11): 1346.
- [10] Liu X J, Xiao Y, Xia C J, et al. Insight into the effects of acid characteristics on the catalytic performance of Sn-MFI zeolites in the transformation of dihydroxyace-

tone to methyl lactate [J]. J Catal, 2020, 391: 386-396.

- [11] Yang X, Wu L, Wang Z, et al. Conversion of dihydroxyacetone to methyl lactate catalyzed by highly active hierarchical Sn-USY at room temperature [J]. Catal Sci Technol, 2016, 6(6): 1757–1763.
- [12] Wang J, Masui Y, Onaka M. Conversion of triose sugars with alcohols to alkyl lactates catalyzed by Brønsted acid tin ion-exchanged montmorillonite[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2011, **107**(1): 135–139.
- [13] Li L, Stroobants C, Lin K, et al. Selective conversion of trioses to lactates over Lewis acid heterogeneous catalysts[J]. Green Chem, 2011, 13(5): 1175–1181.
- [14] Kim K D, Wang Z, Jiang Y, et al. The cooperative effect of Lewis and Brønsted acid sites on Sn-MCM-41 catalysts for the conversion of 1, 3-dihydroxyacetone to ethyl lactate[J]. Green Chem, 2019, 21(12): 3383–3393.
- [15] Jia Bing (贾冰), Dong Shi-hua(董士花), Sun Weizhen(孙伟振), et al. Synthesis of alkyl lactates from 1, 3-dihydroxyacetone catalyzed by Sn-MCM-22 catalyst (Sn-MCM-22分子筛催化1, 3-二羟基丙酮制备乳酸 酯)[J]. Fine Chem (精细化工), 2020, 37(11): 2294-2300.
- [16] Wang X, Liang F, Huang C, et al. Highly active tin (IV) phosphate phase transfer catalysts for the production of lactic acid from triose sugars[J]. Catal Sci Technol, 2015, 5(9): 4410–4421.
- [17] Dutta A, Gupta D, Patra A K, et al. Synthesis of 5hydroxymethylfurfural from carbohydrates using largepore mesoporous tin phosphate[J]. ChemSusChem, 2014, 7(3): 925–933.
- [18] Hou Q, Zhen M, Liu L, et al. Tin phosphate as a heterogeneous catalyst for efficient dehydration of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid[J]. Appl Catal B-Environ, 2018, 224: 183–193.
- [19] Rao K T V, Souzanchi S, Yuan Z, et al. Simple and green route for preparation of tin phosphate catalysts by solid-state grinding for dehydration of glucose to 5hydroxymethylfurfural (HMF)[J]. RSC Adv, 2017, 7(76): 48501–48511.
- [20] West R M, Holm M S, Saravanamurugan S, et al. Zeolite H-USY for the production of lactic acid and methyl lactate from C3-sugars [J]. J Catal, 2010, 269(1): 122–130.
- [21] Gu M G, Yu D H, Zhang H M, et al. Metal (IV) phosphates as solid catalysts for selective dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. Catal Lett, 2009, 133(1/2): 214–220.

- [22] Litasov K D, Podgornykh N M. Raman spectroscopy of various phosphate minerals and occurrence of tuite in the Elga IIE iron meteorite [J]. *J Raman Spectro*, 2017, 48(11): 1518–1527.
- [23] Pramanik M, Lee J, Tominaka, S, et al. Unique nanocrystalline frameworks in mesoporous tin phosphate prepared through a hydrofluoric acid assisted chemical reaction[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(46): 18091–18099.
- Sherwood P M A. Introduction to studies of phosphorusoxygen compounds by XPS[J]. *Surf Sci Spectra*, 2002, 9: 62–66.
- [25] Emeis C A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts [J]. *J Catal*, 1993, 141(2): 347–354.
- [26] Pighin E A, Dicosimo J I, Diez V K. Kinetic and mechanistic study of triose sugar conversion on Lewis and Brønsted acid solids [J]. *Mol Catal*, 2018, 458: 189–197.
- [27] Pescarmona P P, Janssen K P F, Delaet C, *et al.* Zeolite-catalysed conversion of C3 sugars to alkyl lactates[J].
 Green Chem, 2010, 12(6): 1083–1089.

Conversion of 1,3-Dihydroxyacetone to Methyl Lactate Catalyzed by Mesoporous Tin Phosphate

ZHANG Sheng-hong, ZHANG Jie, JIA Hao-qiang, SUN Pei-yong*, YAO Zhi-long

(Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemicals, College of New Materials & Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: Mesoporous tin phosphate (SnPO) was prepared under hydrothermal conditions in the presence of P123 triblock copolymers as structure-directing agents. The structure and physicochemical properties of SnPO were comprehensively probed by XRD, N₂ physical adsorption, TEM, FT-IR, Raman, XPS and Py-IRand correlated with its performance in the catalytic conversion of 1,3-dihydroxyacetone (DHA) to methyl lactate. The results indicated that the SnPO catalysts calcined at 500 $^{\circ}$ C were amorphous tin phosphates with cylindrical mesopores and abundant Lewis (L) acids, contributing to efficient conversion of DHA to methyl lactate under mild reaction conditions. The overall reaction proceeds via a combination of parallel and consecutive steps, requiring the cooperation between Brønsted (B) and Lewis (L) acids and favoring methyl lactate over the SnPO catalyst with a relatively high L : B ratio. Besides, the SnPO catalyst suffered from an incremental loss in its performance due to the increasing organic deposits on the catalyst surface, despite its stable structure in the conversion of DHA to methyl lactate. The deactivated SnPO catalyst could be roughly regenerated by calcination at 500 $^{\circ}$ C. **Key words:** methyl lactate: 1,3-dihydroxyacetone: tin phosphate: catalysis; structure-function relationship