

山梨醇脱水制异山梨醇工艺

1 背景及意义

山梨醇于 2004 年被美国能源部列入十二种来源于碳水化合物的平台化合物，作为甜味剂存在于许多浆果和水果中。山梨醇可以进行氢解、聚合、脱水等反应，得到一系列高附加值的生物基化学品和材料。其中二次脱水环化产物异山梨醇作为一种重要的新型生物基化学品，可广泛应用于食品、化妆品和医药等领域。

目前国内异山梨醇的制备方法大多采用液体酸催化、减压蒸馏、有机溶剂萃取结晶等工艺，过程复杂、对反应设备的要求高、资源浪费、产生大量沉淀、环境污染严重，导致生产异山梨醇的成本居高不下。

当前绿色化学的观念深入人心，环境友好的反应体系是未来的发展趋势。固体酸克服了液体酸的缺点，其表面既可以有 Brønsted 酸，也可以有 Lewis 酸，酸强度分布宽，具有易与液相反应体系分离、不腐蚀设备、后处理简单、对环境污染少、选择性高等特点，可在较高温度范围内使用，扩大了热力学上可能进行的酸催化反应的应用范围。固体酸作为一种绿色环保型催化剂引起了人们的极大兴趣，已用于各种酸催化反应中。

目前公开的专利文献中，异山梨醇的制备多数采用山梨醇溶液作为原料，使用液体酸或分子筛作为催化剂。但由于山梨醇制备异山梨醇反应为脱水反应，使用溶液作为原料时，反应过程中需要先将溶液中的水脱除，再进行反应物脱水，造成了部分能源浪费。

五氧化二铌作为一种新型催化材料，可以作为催化剂的活性组分、助剂或载体使用。由于其独特的酸性及氧化还原性，在许多反应中都表现出了较好的催化性能，已引起国内外学者的广泛关注。

2 技术创新

本工艺通过制备酸化 Nb_2O_5 催化剂，将其用于山梨醇脱水反应。通过对比不同类型酸（硫酸、硝酸、磷酸）所制备催化剂的性能，筛选出了高催化活性的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 催化剂。结果表明，使用 2.0 mol/L 硫酸，在 $V(\text{酸液}): m(\text{Nb}_2\text{O}_5)=5:1$ 的情况下，于 60 °C 下酸化 Nb_2O_5 3 h 制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 催化剂活性最佳。在 150 °C 下反应 3 h，异山梨醇收率达到 80.3%，同时生成 12.58% 的 1,4-失水山梨醇，山梨醇则完全转化。催化剂的总酸量与 B/L 值是影响催化剂活性的重要因素，较高的总酸量及适宜 B/L 值有利于提高催化剂在山梨醇脱水反应中的活性，在得到较高异山梨醇收率的同时，减少副产物的产生。本文进一步探讨了氧化铌体系中山梨醇脱水反应机理，发现氧化铌催化剂表面的 Nb-O 键高度极化产生 Brønsted 酸，而 Lewis 酸则与 C5 羟基配位从而促进 C6 位羟基质子化。B 酸与 L 酸的协同催化作用有助于提高异山梨醇收率。

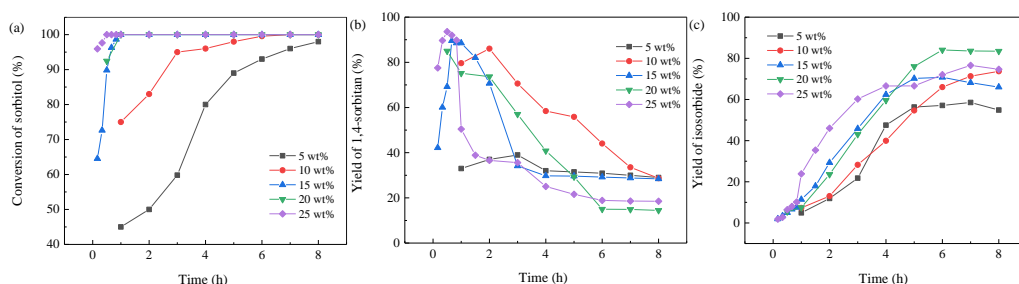
具体工艺过程如下：

（一）催化剂载体前处理过程：

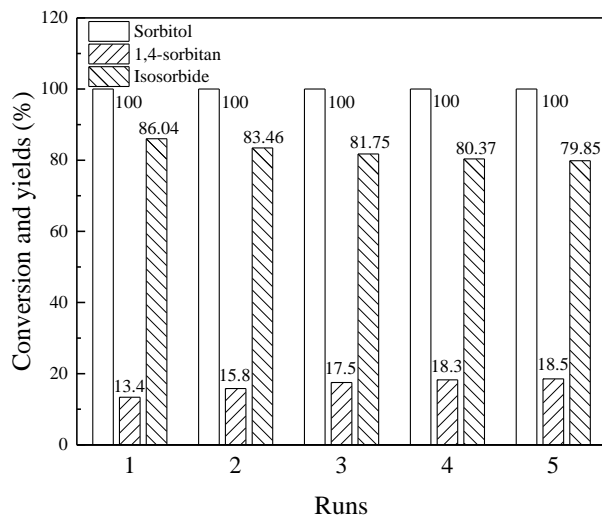
- 1) 称取 Nb_2O_5 和 KOH 于热的研钵中研磨至粉末状，然后焙烧制备 KNbO_3 ；
- 2) 将步骤 1) 中得到的 KNbO_3 固体制备 KNbO_3 溶液，进行第一次搅拌，逐渐滴加酸溶液，至溶液 pH 值为 2~3，继续搅拌，然后升温进行二次搅拌，将得到的沉淀分离干燥，得到酸性 Nb_2O_5 。

(二) 异山梨醇的制备及纯化过程:

- 1) 称取固体山梨醇于反应器中, 加入酸性 Nb_2O_5 , 搅拌均匀, 得到反应液 A;
- 2) 向反应液中加入去离子水搅拌溶解, 过滤后得到溶液 B, 并回收五氧化二铌;
- 3) 在溶液 B 中加入活性炭, 80°C 下搅拌脱色 1 小时, 并过滤, 得到滤液 C;
- 4) 将滤液 C 于 60°C 下旋转蒸发 1 小时, 除去水分, 得到浓缩液 D; 在浓缩液 D 中加入溶剂乙酸乙酯, 于 60°C 下搅拌溶解 1 小时, 制得异山梨醇的乙酸乙酯浓溶液;
- 5) 趁热过滤后得到异山梨醇的乙酸乙酯浓溶液, 于 40°C 旋转蒸发浓缩, 再置于冰箱冷藏结晶, 得到晶体;
- 6) 将步骤 5) 得到的晶体采用冰水冲洗, 离心并烘干, 得到异山梨醇晶体。



$\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 催化剂用量对山梨醇脱水反应的影响: (a) 山梨醇转化率; (b) 中间产物收率; (c) 异山梨醇收率 (反应条件: 5 g 山梨醇, 130°C , 6 kPa)



$\text{SO}_4^{2-}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 催化剂重复性测试结果

本工艺的技术创新之处在于:

1. 本工艺所述方法使用固体酸作为催化剂, 具有收率高、选择性高、操作简便、污染小且易再生的优点, 采用本发明方法制备的异山梨醇纯度为 81%-95%, 异山梨醇回收率可达到 85% 以上, 山梨醇转化率接近 100%。
2. 本工艺所述催化剂制备方法以自制的五氧化二铌为催化剂, 在无溶剂、减压的条件下应用于山梨醇脱水生成异山梨醇, 采用固体山梨醇作为原料, 在熔融状态下进行反应, 可以直接对反应物进行脱水, 避免了重复行为造成的浪费。
3. 本工艺采用自制的氧化铌作为固体催化剂, 五氧化二铌经过前处理过程, 可以负载更多的表面酸, 对于山梨醇的脱水具有很好的催化效果, 能使山梨醇在较低的温度 (130°C) 下实现两

次脱水生成异山梨醇，且能够回收后重复利用，工业应用前景较好。

3 推广应用

该工艺已授权国家发明专利 1 项，暂无应用实例。

基于该技术的发明专利

专利名称	专利号
一种异山梨醇的制备方法	CN 111253413 B

4 联系方式

联系人：王新承/黄龙副教授

联系电话：15811153461

邮箱：wangxc@bipt.edu.cn