

山梨醇脱水合成异山梨醇的催化作用研究进展

周昊*, 冯再兴, 贺黎明, 杜超, 王瑞璞, 刘青

(中石化(北京)化工研究院有限公司, 北京 100013)

摘要: 随着石油资源供应紧张与能源转型, 可再生生物基化学品及其衍生物研究越来越受到重视. 异山梨醇作为一种生物基功能性二元醇, 有望作为石油基原料替代品, 广泛应用于聚合物等领域, 近年来备受关注. 酸催化的山梨醇脱水环化反应是合成异山梨醇的核心步骤, 多种适用于糖醇脱水的催化剂体系被探索出来. 综述了近年来已报道的均相与非均相酸性催化剂体系, 介绍了均相与非均相催化剂的特点, 讨论了不同催化体系的优缺点, 并对山梨醇脱水合成异山梨醇的催化研究和工艺开发进行了展望.

关键词: 异山梨醇; 催化脱水; 生物基化学品; 均相催化剂; 非均相催化剂

中图分类号: O643.32; TQ223.1

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2025.04.007

近年来, 在全球石油资源供应紧张与能源转型大背景下, 生物基化学品制备技术逐渐成为新的发展增长点^[1-2]. 异山梨醇是一种通过山梨醇脱水反应获得的生物基二醇, 其具有手性的刚性骨架, 可广泛应用于新材料、医药及精细化工领域^[3], 被誉为未来重要生物基化工原料. 异山梨醇可以替代石油基二元醇, 用于改性聚酯材料, 改善其耐热性及力学性能^[4-5]; 在聚碳酸酯领域中, 异山梨醇有望取代具有健康隐患的双酚 A, 并赋予材料良好的力学性能^[6-7]. 近年来, 全球化工巨头积极布局生物基材料市场, 其中日本三菱、韩国三养异山梨醇基树脂塑料已经实现商品化, 未来国内聚合级异山梨醇需求量有望迎来大幅度增长. 目前全球仅有法国罗盖特和韩国三养实现了聚合级异山梨醇工业生产, 我国尚无聚合级异山梨醇工业产品, 长期依赖进口, 未来异山梨醇特别是聚合级异山梨醇工业发展潜力巨大. 然而, 异山梨醇的合成技术仍面临挑战, 本文综述了近年来异山梨醇催化体系的研究进展, 为新型异山梨醇催化剂的探索和工艺开发提供了思路.

1 异山梨醇的化学特性

异山梨醇两个羟基分别处于内 (endo) 位和外 (exo) 位. endo 位羟基与相邻呋喃环上的氧原子形成分子内氢键, 因此酸性较强, 空间位阻较大; 而 exo 位羟基酸性较弱, 空间位阻较小 (图 1). 由于异

山梨醇的两个羟基活性不同, 因此异山梨醇可以发生选择性磺化、烷基化或酰基化等转化过程^[8].

异山梨醇的合成关键在于山梨醇的双脱水反应, 该反应由酸催化, 通过分子内 SN_2 反应机理进行. 山梨醇首先脱去一分子水形成 1,4-单脱水山梨醇或 3,6-单脱水山梨醇, 前者为主要中间产物, 可采用适当条件分离, 也可以二次脱水形成异山梨醇. 除此之外, 各羟基官能团由于化学选择性和区域选择性不同, 在脱水过程中易产生多种其他副产物如 1,5-单脱水山梨醇或 2,5-单脱水山梨醇等, 这类中间体不能继续转化为异山梨醇, 最终残留在体系中或进一步发生分子间脱水生成腐黑质 (又称胡敏素). 与此同时, 包括原料山梨醇和产物异山梨醇在内的其他多羟基化合物也可在高温酸条件下通过寡聚及多聚, 经分子内或分子间脱水反应、羟醛缩合反应、氧化反应等最终形成腐黑质, 副反应大多不可逆, 在很大程度上影响异山梨醇产率. 催化剂的开发是异山梨醇制备技术的关键, 体系分为均相和非均相^[9-10]. 均相酸性催化剂前期研究较为充分, 液体酸虽然反应活性高, 但存在设备腐蚀、产品杂质多、催化剂无法循环利用等问题. 非均相催化剂易于分离, 但活性普遍较低, 需要根据工艺条件进行改性. 山梨醇脱水制异山梨醇的研究多聚焦提高反应选择性上, 对于不同催化剂工艺所得的产品质量值得关注. 如传统液体酸虽然活性较高, 但工艺冗长, 异山梨醇产品微

收稿日期: 2025-03-12; 修回日期: 2025-05-12.

作者简介: 周昊 (1993—), 男, 博士, 工程师, 研究方向为聚合物单体与有机精细化学品, *E-mail: zhouhao.bjhy@sinopec.com [Zhou Hao (1993—), male, doctor, engineer, mainly engaged in the research of polymer monomers and organic fine chemicals, *E-mail: zhouhao.bjhy@sinopec.com].

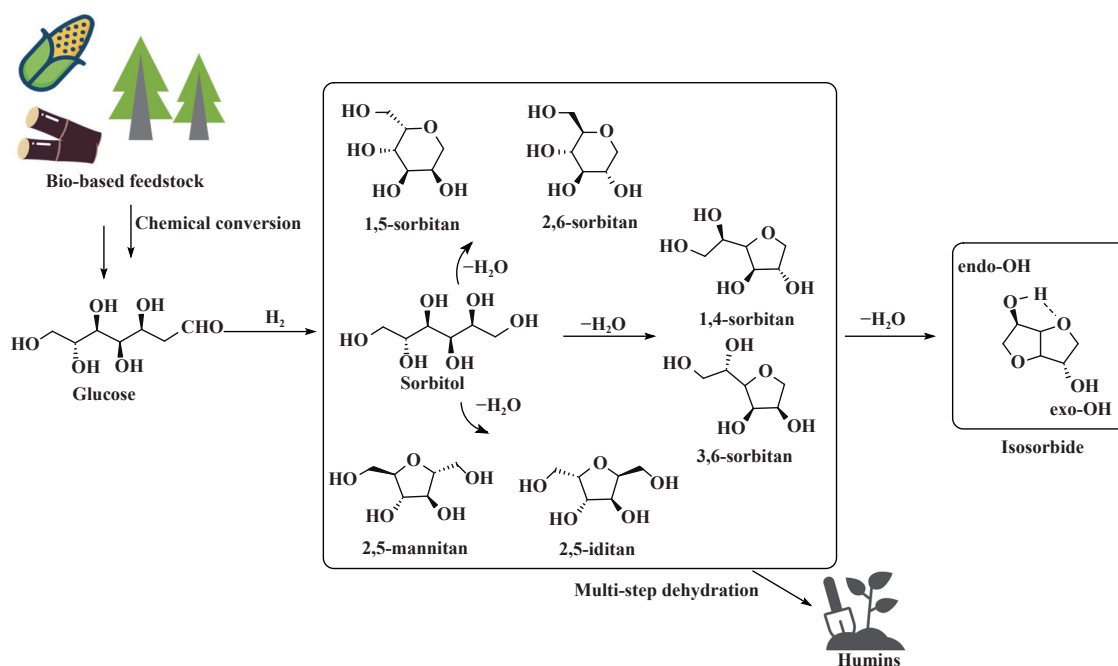


图1 从生物基原料合成异山梨醇全流程

Figure 1 Process of isosorbide synthesis from bio-based feedstock

量杂质相对较多, 纯化窗口较小, 可能影响下游聚合物品质^[11-12]; 采用分子筛等非均相催化剂, 虽然选择性相对较低, 但后续工艺相对简单, 产品微量杂质较少, 经纯化后更适用作聚合单体, 也更加适用于连续化装置. 开发高效非均相催化剂是目前异山梨醇研究的热点和难点^[13].

2 山梨醇均相催化体系

2.1 布朗斯特酸催化

布朗斯特酸 (Brønsted 酸) 可以质子化山梨醇羟基, 从而在亲核取代反应中作为离去基团脱水. 工业上较早使用硫酸作为催化剂, 其他强酸如盐酸、磷酸等也被用于比较研究. 有机强酸如三氟甲磺酸和对甲苯磺酸表现出与硫酸相当的催化活性. 弱酸在相同条件下催化活性较弱, 但采用苛刻的反应条件如高温和微波照射, 也能催化山梨醇进行脱水过程. Yabushita 等^[14] 研究发现硫酸与山梨醇之间的缔合常数高于硫酸与 1,4-山梨醇之间的缔合常数, 他们认为缔合常数的差异导致了第一次脱水的反应速率大于第二次脱水反应速率. Dabbawala 等^[15] 系统比较具有不同强度酸催化剂的反应效果 (表 1), 研究表明, 在通常反应条件下, pK_a 低于 -1.7 的强酸表现出类似的催化活性, 三氟甲烷磺酸和对甲苯磺酸表现出接近硫酸的异山梨醇选择性; pK_a 值较大

的弱酸显示出较差的反应活性, 其中硫酸氢钠在反应时间内可以催化山梨醇转化单脱水产物, 异山梨醇产物较少; pK_a 大于 3 的弱酸如硼酸、柠檬酸在反应时间内无法将山梨醇完全转化, 且产物主要以单脱水山梨醇为主, 基本没有催化双脱水产物. Cheng 等^[16] 建立了硫酸催化熔融山梨醇脱水制备异山梨醇的动力学模型 (非恒定体积下), 该模型在特定温度范围内与实验数据高度吻合, 拟合结果表明副反应 (如山梨醇脱水产物的低聚反应) 具有更高活化能, 其速率对温度变化更敏感, 是影响异山梨醇选择性的主要因素; 降低山梨醇第一阶段脱水反应温度或升高第二阶段反应温度可提高异山梨醇的选择性; 随着硫酸用量增加, 分子聚集效应导致酸活性位点屏蔽, 催化效率非线性提升, 因此建议采用分散等手段提升酸利用效率. 研究为反应器设计及连续化工艺开发提供了重要参考.

值得注意的是, 除单纯酸催化外, 具有一定酸性的盐类如吡啶盐酸盐、磺酸盐^[17] 等也可催化异山梨醇转化. 此外, 混酸体系也适用于山梨醇催化脱水专利中还有涉及混酸催化脱水^[18], 技术的关键是设计、优化反应路线, 减少聚合物和腐黑质生成. 使用氢气的还原条件可以抑制氧化和聚合反应, 提高产品色度等. 如盈创公司^[19] 专利公开了一种通过引入氢气来减少副产物的方法, 将氢化条件 (氢气和金属氢化

表 1 不同强度 Brønsted 酸对山梨醇脱水反应的影响^[15]Table 1 Effect of Brønsted acid strength on sorbitol dehydration reaction^[15]

Catalyst (H ⁺ mmol)	pK _a	T/°C	t/min	Conversion/%	Selectivity/%		
					Isosorbide	1,4/1,5-sorbitan	Others
Trifluoromethanesulfonic acid (0.52)	-12	160	60	100	63	18	19
Concentrated sulfuric acid (0.52)	-3	160	60	100	68	16	16
<i>p</i> -Toluenesulfonic acid (0.52)	-2.8	160	60	100	66	19	15
Methanesulfonic acid (0.52)	-1.9	160	60	100	66	20	14
Sulfamic acid (1.04)	1.0	180	60	100	41	43	16
Sodium hydrogen sulfate (1.04)	1.99	180	60	98	14	79	7
Citric acid (1.56)	3.13	180	120	64	6	86	8
Boric acid (1.56)	9.24	180	120	55	4	89	7

Reaction condition: 54.9 mmol sorbitol, 800 r·min⁻¹.

催化剂) 引入酸性脱水反应体系中, 抑制了腐黑质等过度脱水副产品的生成, 具有一定工业开发价值。

2.2 路易斯酸催化

路易斯酸 (Lewis 酸) 是有机合成中常见的催化剂, 通常适用于无水条件. 而在山梨醇的转化反应中, 不可避免生成水, 因此一般酸活性往往会受到一定影响. 一般认为, 除了金属中心具有催化效果外, 金属盐的抗衡阴离子也对反应活性有影响: 如氯离子作为抗衡阴离子的路易斯酸比硫酸根作为抗衡阴离子的酸催化活性低. Li 等^[20] 通过分子模拟等手段研究了糖醇在氯化锌熔盐中的脱水反应, 发现锌金属中心与山梨醇脱水形成强配合物, 增强了山梨醇上端羟基的反应活性. Kobayashi 等^[21-22] 研究发现, 当阳离子为稀土金属, 抗衡阴离子为三氟甲磺酸根时, 体系受水影响小; 采用 Ga(OTf)₃ 的反应体系, 在 160 °C 条件下, 异山梨醇产率高于 70%; 而在相同条件下, 其他三氟甲磺酸金属盐催化体系以单脱水产物为主, 这表明镓金属阳离子中心可能与其他金属存在不同的脱水反应机理. Liu 等^[23] 报道了一例高效三氟甲磺酸铋盐均相催化体系, 山梨醇在 150 °C 下反应 16 h, 异山梨醇产率为 85%, 但反应需要较长时间. 阿彻丹尼斯米德公司专利^[24] 系统比较了各种路易斯酸与硫酸的催化活性 (表 2): 当采用摩尔分数为 0.05 的催化剂时, 反应在 160 °C 下进行 1 h, 各类三氟甲磺酸金属盐 Ga(OTf)₃、Sc(OTf)₃、Al(OTf)₃、In(OTf)₃ 等体系的山梨醇转化率均高于硫酸. 在此报道的条件下, 除了 Ga(OTf)₃ 体系以外, 产物以 1,4-脱水山梨醇为主, 这表明镓磺酸盐体系存在不同的催化脱水机理。

表 2 几种三氟甲磺酸盐对山梨醇脱水反应的影响^[24]Table 2 Effect of different trifluoromethanesulfonic acid salts on sorbitol dehydration reaction^[24]

Acid	Conversion /%	Yield/%		
		Isosorbide	1,4-sorbitan	2,5-sorbitan
Bi(OTf) ₃	99	25	60	9
In(OTf) ₃	100	31	56	10
Sc(OTf) ₃	97	15	68	8
Ga(OTf) ₃	100	71	8	6
Sn(OTf) ₃	86	11	69	7
Al(OTf) ₃	100	26	69	9

Reaction condition: 100 g sorbitol, x(acid added) 0.05, 160 °C, 500 Pa, 1 h.

为了理解 Lewis 酸体系内山梨醇的配位行为, 近期, Li 等^[25] 采用电喷雾电离质谱 (ESI-MS) 结合密度泛函理论 (DFT) 计算方法对山梨醇与 Ga(OTf)₃ 的溶液体系进行了研究 (图 2), 发现 Ga³⁺ 倾向于与山梨醇及三氟甲磺酸根形成多种多元复合物. 作者通过 DFT 计算了 11 种不同配位模型的能量, 包括多种五配位和六配位形式, 研究表明双三氟甲磺酸根-山梨醇配合物 [(η¹_O-OTf)(η²_{O,O}-OTf)Ga(η³_{O3-O5}-SBT)]⁺ 最为稳定, 作者认为这是由于 Ga³⁺ 的强极化作用, 双三氟甲磺酸根模式更易于配体向金属中心进行负电荷转移, 使配合物能量降低. 这暗示在 Lewis 酸体系中, 山梨醇 3,5-羟基反应位点优先被活化, 可能导致其特殊的反应活性. 本研究中对 Lewis 酸体系中配位模式与电荷分布特征的讨论, 为催化剂活性位点设计提供分子层面参考。

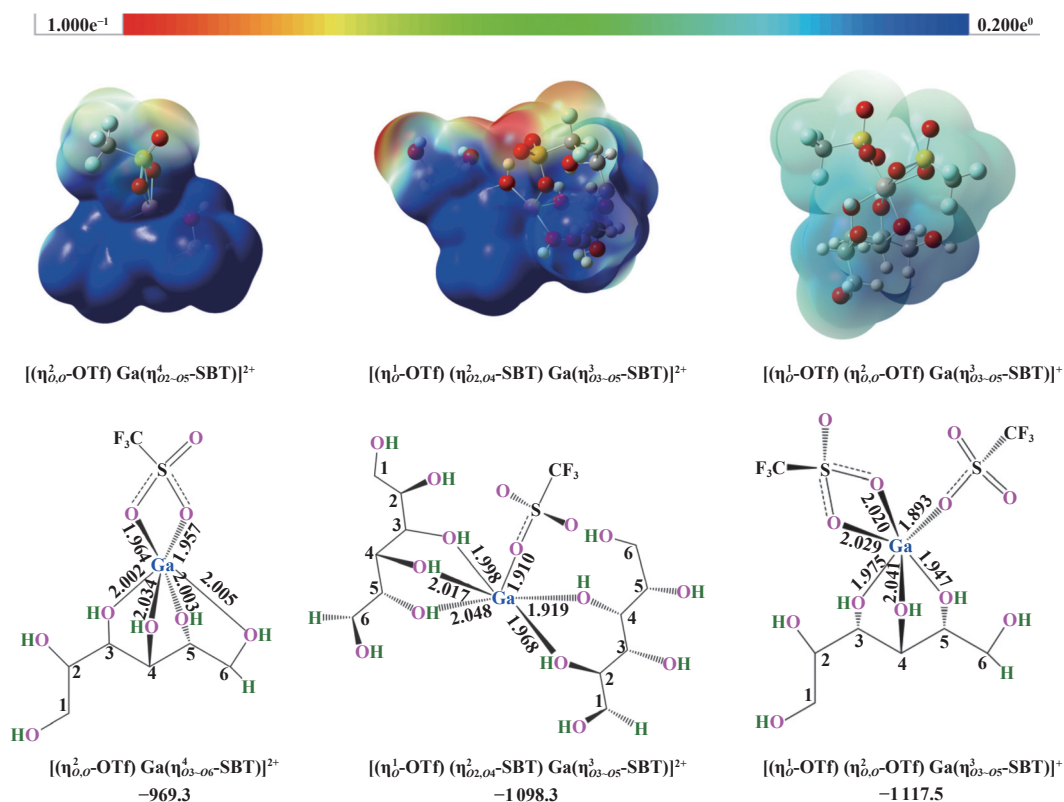


图2 多种山梨醇与 $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ 稳定配合物表面静电势能 (ESP) 与吉布斯自由能 ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[25]

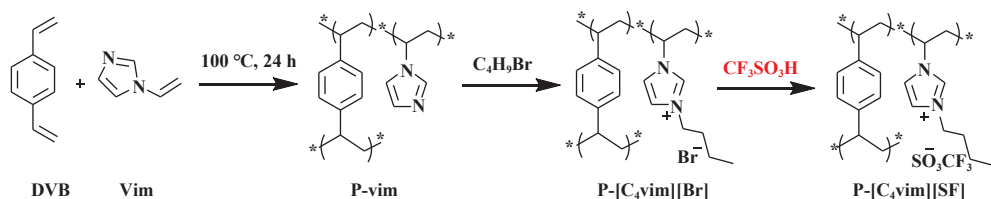
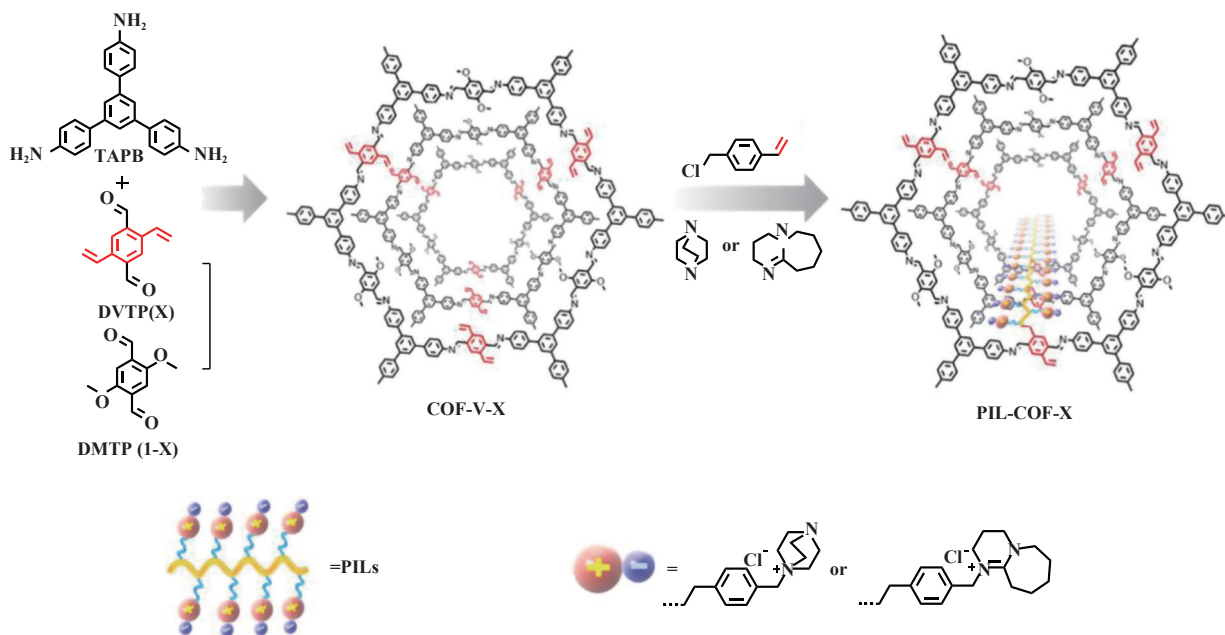
Figure 2 The electrostatic potential (ESP) of typical stable $[\text{Ga}(\text{OTf})_n(\text{SBT})_m]^{3-n}$ complexes and their ΔG ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[25]

2.3 离子液体催化

离子液体被广泛应用于反应溶剂、催化剂等。由于其高极性, 离子液体适用于亲水性多元醇。在研究早期中, 离子液体主要集中在金属熔融盐, 如水合氯化锌熔盐 (ZnCl_2 molten salt hydrate) 催化山梨醇脱水体系, 在没有任何额外助催化剂的情况下, 高效地溶解和催化山梨醇脱水生成异山梨醇。除金属熔融盐和水合物外, 疏水性离子液体也被用作反应介质。Kamimura 等^[26] 报道了季铵盐、咪唑盐类离子液体催化山梨醇脱水体系, 引入微波辐射条件, 与简单加热条件相比, 山梨醇脱水速率提高约 30 倍, 在 180 °C 反应 10 min 异山梨醇产率可达 65%。后续研究发现, 无论使用何种加热系统, 虽然反应速率有所区别, 但异山梨醇产率提高有限。值得注意的是, 利用产物溶解性的差异, 疏水性离子液体可以通过二氯甲烷萃取后重复使用。

最近, 具有布朗斯特酸性的离子液体催化体系也被相继报道, Yuan 等^[27] 以二乙烯基苯与 N-乙烯基咪唑为原料, 通过水热法制备了聚合物 P-vim, 随后进行氯代烷与三氟甲磺酸处理, 得到离子液体 P-[C₄vim][SF] (图 3), 其结合了聚合物基材料较大的表

面积与聚合物孔径, 同时具备强疏水性和酸性, 在较温和的反应条件 (140 °C) 下表现出优异的催化活性和稳定性, 异山梨醇产率能够达到 76%, TOF 值达到 430 h^{-1} 。催化剂可循环使用 5 次依然保持催化活性, 表现出连续化工艺应用潜力。除单独使用离子液体外, 近期 Du 等^[28] 报道了线性聚离子液体 (PIL) 与有机框架结构 (COF) 共价结合制备 PIL-COF 复合催化剂的工作 (图 4), 提出了孔道尺寸-链柔性-酸密度”三元调控模型。作者研究通过乙烯基修饰的共价有机框架 (COF) 与 4-乙烯基苄基氯共聚, 经叔胺季铵化处理, 保留了 COF 的结晶性和多孔结构 (比表面积 > 800 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 孔径约为 2.8 nm) 与柔性 PIL 链的 Brønsted 酸位点 (酸密度 1.2 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), 在山梨醇脱水制异山梨醇反应中较传统离子液体表现出显著增强的催化效率。作者认为 COF 刚性骨架与 PIL 链的柔性排列起到了协同作用, 即 COF 均一孔道促进山梨醇分子扩散, 柔性 PIL 链动态构象变化, 持续释放活性位点。山梨醇在 160 °C 反应 2 h, 异山梨醇产率达到 89%, 10 次循环后酸量损失量小于 10%, 优于传统磺酸树脂。研究表明将均相离子液体与非均相多孔载体结合, 可通过协同效应明显提高

图 3 聚合物离子液体 P-[C₄vim][SF] 的合成路线^[27]Figure 3 Route for the preparation of P-[C₄vim][SF] catalysts^[27]图 4 线性聚离子液体-有机框架杂化材料的制备与结构^[28]Figure 4 Schematic illustration of the preparation process and structure of PIL-COF hybrids^[28]

异山梨醇产率, 为后续催化剂开发提供了新思路。近期, 王志向等^[29]制备了强酸性改性聚合型离子液体催化剂 Nb/[VIM]NH₂-3, 其在 140 °C 的条件下反应 80 min, 异山梨醇收率可达 94%。

3 非均相催化

在糖醇脱水的工业生产中, 酸性均相催化剂虽然产率高, 往往需要碱中和后处理, 催化剂无法重复回收利用。且酸性体系对金属反应釜有一定腐蚀性, 设备投资要求高。考虑到这些缺点, 工业上已经逐步采用非均相替代方案来促进脱水反应。非均相催化剂可通过过滤与产品分离, 避免了冗长的后处理步骤, 近年来, 非均相催化剂又因其易于分离和回收而备受关注。以下介绍非均相催化山梨醇脱水的几个主要研究方向。

3.1 负载型磺酸催化剂

负载型磺酸催化剂主要载体为树脂, 目前商业化酸性树脂种类较多, 其化学组成主要是负载磺酸

基团的聚苯乙烯-二乙烯基苯。磺酸树脂在结构、酸量、酸强、热稳定性及亲疏水性等方面存在差异, 可适用于多种糖醇的催化体系。但树脂催化剂随着反应进行孔道易被副产物堵塞形成积碳, 且不可再生, 因此面临循环使用的问题。目前市售磺酸树脂多为亲水性树脂, 如 Purolite CT 系列与 Amberlyst 系列, 而采用磺酸基团含量较少的疏水树脂, 将更有利于脱水步骤^[30-31], 与此同时, 疏水树脂具有更好的可回收性, 一般采用有机溶剂洗涤法促进催化剂再生。Purolite CT 系列的树脂可以被用于从山梨醇生产异山梨醇或异山梨醇酯^[32], 此类树脂一般可循环使用 3~4 次, 异山梨醇收率约为 70%~75%。Lertna 等^[33]对常见的商业化树脂的山梨醇脱水动力学进行了研究, 发现催化体系虽然都是苯乙烯-聚苯乙烯磺酸型树脂, 但不同牌号催化剂体系中两步脱水反应的活化能有较大区别。其中采用 Purolite CT269 催化剂时, 第一步脱水反应活化能大于第二步, 作者通过拟

合模型证明了第一步脱水为决速步骤; 而采用 Amberlyst-36 催化剂, 第二步反应活化能较高, 这表明单脱水山梨醇中间体与催化剂的相互作用对反应动力学有较大影响. 除了苯乙烯-二乙烯基苯聚合物类树脂负载, 其他碳基质也可用于作为磺酸载体. Zou 等^[34]通过对微晶纤维素进行碳化和磺化, 制备了环保型固体酸催化剂. 此类催化剂上含有大量羧基、酚羟基和磺酸基, 表现出强酸性, 可用于异山梨醇合成, 虽然产率为中等水平, 但此类催化剂在循环使用四次后仍保持原有催化活性. Zhang 等^[35]报道了一类磺酸酚醛树脂催化剂 PF-Si-SO₃H, 以可溶性低分子量酚醛预聚物 (PF) 为原料, 采用六亚甲基四

胺为固化剂, 通过溶剂热法交联固化, 并引入疏水基团 (3-巯丙基三甲氧基硅烷, 3-MPTMS) 及氯磺酸磺化改性, 制备了疏水化磺化酚醛树脂 (图 5). 树脂上酚羟基被偶联后, 亲水性降低, 可减少催化剂表面对水分子的竞争吸附; 采用双氧水氧化 3-MPTMS 巯基为磺酸基后, 可进一步提高表面酸量, 山梨醇在 150 °C 反应 4 h, 异山梨醇产率为 75%, 且几乎无腐黑质生成. 采用此方法, 可同步实现疏水基团接枝与磺酸化, 简化传统离子交换树脂制备流程; 同时与苯环上直接连接磺酸基的传统树脂相比, 疏水链可保护磺酸基团, 提升催化剂循环稳定性, 在 5 次循环后产率仍能达到 70% 以上.

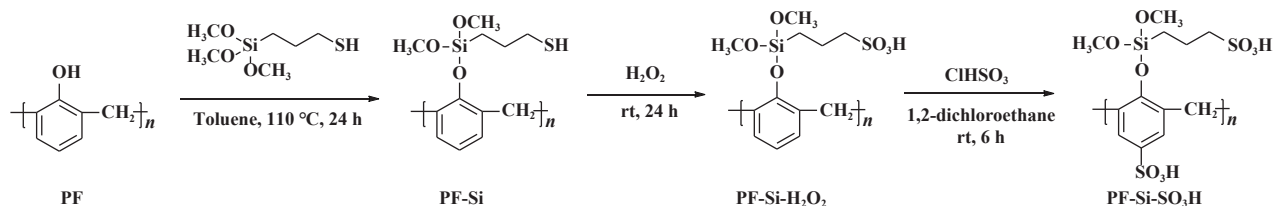


图 5 磺酸酚醛树脂催化剂 PF-Si-SO₃H 与 PF-SO₃H 的合成^[35]

Figure 5 Schematic illustration of the syntheses of PF-Si-SO₃H and PF-SO₃H^[35]

除树脂等碳材料外, 磺酸还可以负载在无机载体上, Shi 等^[36]报道了磺酸功能化微珠硅胶催化剂, 通过使用 3-MPTMS 对硅胶颗粒进行改性, 随后将巯基氧化为磺酸基团, 使用该催化剂, 山梨醇在 120 °C 反应 10 h, 异山梨醇产率为 84%. 该催化剂在重复使用 10 次后, 其活性和选择性未见明显降低. 作者分析, 这种催化剂的优异性能归因于硅胶颗粒适宜的孔径和改性磺酸表面.

3.2 沸石催化

沸石具有酸性可调节性与良好的稳定性, 被广泛应用于脱水催化剂. 通过调整硅铝比等反应条件, 可调控沸石的形貌与酸性, 从而优化山梨醇脱水的选择性. 一般沸石催化体系需要较高的反应温度, 目前催化剂开发多关注温和条件下的催化表现, 一系列不同硅铝比的分子筛被设计用于低温反应. Kobayashi 等^[37]报道了硅铝比为 75 的沸石催化剂体系, 在 127 °C 下反应 1 h, 异山梨醇产率为 76%. Otomo 等^[38]报道了类似硅铝比的 β 沸石体系, 机理研究表明沸石疏水内表面的酸性位点高效活化底物, 异山梨醇产率为 80%. 机理研究表明沸石疏水内表面的酸性位点对底物起到了活化作用. 该催化剂可通过 550 °C 煅烧后重复使用 4 次. Brandi

等^[39]报道了上述硅铝比催化剂用于水相山梨醇连续脱水反应, 异山梨醇产率为 83%. 作者认为孔径匹配与酸位调控是设计催化剂的关键, 所选沸石的孔径略大于反应物/产物分子尺寸 (~0.66 nm), 利于底物活化与传质过程, 同时需要避免强酸性位点过多, 导致过度脱水. 采用连续脱水工艺, 可将产物及时移除, 缩短产物停留时间以抑制副反应; 同时打破第二步脱水平衡, 推动反应完全进行. β 型沸石可应用于山梨醇脱水反应, β 沸石中的微孔 (通常 <1 nm) 会限制反应中山梨醇与脱水山梨醇中间体的扩散, 从而影响催化效果^[40]. 通过在沸石内部引入介孔, 可有效解决大分子的吸附与传质问题, 加快脱水反应速率. Shi 等^[41]通过硅烷化模板法合成了一系列多级孔道 β 沸石, 采用硅烷化模板法可精确构建多级孔道 (微孔-介孔协同), 从而突破传统沸石传质限制. 作者发现硅铝比为 46 时, 酸位分布最合适, 介孔通道可加速山梨醇分子进入活性位, 二次脱水效率得以提升. 同时多种孔道协同可缓解腐黑质堵塞, 提高催化剂循环利用效率. 采用 Q-Beta-46 沸石, 在 170 °C 和常压条件下, 反应 12 h 异山梨醇总产率为 83%. 此研究为多级孔道催化剂开发提供了合成与性能的关联模型. Che 等^[42]报道了一种基于 H- β 沸石与甲

基异丁基酮复合溶剂体系的创新策略,可将山梨醇高选择性地转化为异山梨醇。研究表明甲基异丁基酮作为缩酮化试剂、离去基团和共溶剂,可影响脱水反应路径,减少反应异构化产物生成,抑制腐黑质等副反应进程。1,4-单脱水山梨醇中间体末端羟基可与甲基异丁基酮形成稳定环状中间体,从而抑制分子间亲核取代等反应历程,促进第二步脱水进程,同时抑制其他副反应进行,因此异山梨醇产率较高。除山梨醇作为原料外, Belluati 等^[43]采用 Ru 基催化剂加 β 型沸石结合微波辐射的策略,开发了从葡萄糖一步直接合成异山梨醇的工艺。采用微波辅助,可在非均相催化剂上产生表面热点,从而显著缩短反应时间并提升选择性。Ru/C、Ru/Al₂O₃ 和 Ru/TiO₂ 被用于葡萄糖加氢制山梨醇, β 型沸石被用于山梨醇脱水制异山梨醇。在纤维素直接转化中,甲酸兼具催化纤维水解和还原供氢功能,该工艺从纤维素出发,在 1.5 h 内获得 47% 的异山梨醇产率,探索了从上游原料直接生产异山梨醇的可行性。在一系列沸石催化体系中,催化剂的失活通常归因于低聚/多聚副产物(腐黑质)在孔道的沉积,通常情况下,沸石在 500 °C 以上温度煅烧可基本恢复表面积及孔径初始值,可以达到接近于初始状态的催化效果,实现更高循环次数。

3.3 负载型金属氧化物催化

负载型金属氧化物如氧化镍等,也可被用作脱水反应催化剂。Li 等^[44]报道了一种沉积在活性炭上的氧化镍催化体系。反应在氢气压力条件下进行,虽然腐黑质等副产物被抑制,但由于催化剂酸性较弱,异山梨醇产率仅为 28%。作为对比,若仅使用活性炭则不能得到异山梨醇产物,说明了金属氧化物确实起到了催化作用。Vilcocoq 等^[45]报道了一种双功能催化体系。使用贵金属铂、钨和铱在负载在氧化锆上,再与钨酸钛氧化物的机械混合,制备 Pt/ZrO₂+TiO₂-WO_x 型催化剂。该催化剂可选择性地将山梨醇裂解产生低碳数烃类化合物。作者认为反应的决速步骤是山梨醇脱水生成单脱水山梨醇。采用钨负载的催化剂,反应在 240 °C 下进行,异山梨醇作为一种反应中间体未能分离,气相色谱产率为 80%。Guo 等^[46]制备了多种酸化氧化铈催化剂,用于山梨醇连续脱水制备异山梨醇。对氧化铈进行硫酸改性,可显著提高氧化铈表面 Lewis 酸位密度。吡啶红外光谱显示酸类型以 Lewis 酸为主(占比>85%), Brønsted 酸极少,表明脱水活性主要依赖

Lewis 酸位点。在反应温度 130 °C、反应时间 3 h 的条件下,异山梨醇产率达 84%。最近,张宝忠^[47]利用共沉淀法制备了具有介孔结构的硫酸化 TiO₂ 催化剂,并通过锆氧化物的掺杂进一步提升催化剂的活性和选择性。研究发现,适量的锆掺杂量可显著提高催化剂表面酸性。在反应温度 180 °C 的条件下反应 2 h,异山梨醇产率可达到 77%。Hopper 等^[48]报道了一类溶胶-凝胶法合成的硫酸化氧化锆催化剂,作者调控硫/锆比例与煅烧温度,优化了催化剂比表面积及酸性。作者发现高温(625 °C)可促进 ZrO₂ 结晶化,减少硫残留的同时保留硫酸根以形成 Brønsted 酸位点;低温(425 °C)导致无定形结构,硫覆盖度高,但酸位利用不足。采用低硫/锆比(0.5)可优化表面酸密度与孔结构,平衡 Brønsted 和 Lewis 酸位比例,实现高效催化。作者对山梨醇经单脱水过程进行了动力学研究,发现 1,4-脱水山梨醇的形成速率 k_1 与 2,5-脱水山梨醇的形成速率 k_3 比对选择性起到决定性作用。在反应温度 150 °C 反应时间 2 h 的条件下,异山梨醇产率可达到 76%,催化剂循环 5 次活性保持稳定。近期,曹麒等^[49]通过硅改性-酸化的方法制备强酸性 SnO₂/SiO₂ 催化剂,将催化剂用于山梨醇催化脱水制异山梨醇的反应,在 SO₄²⁻/Sn-Si 催化剂用量 10%(质量分数),150 °C 下反应 1 h 的条件下,异山梨醇产率为 73%,作者认为 B 酸和 L 酸协同催化有助于抑制副反应,提高异山梨醇的产率。

3.4 含氧酸盐催化

金属含氧酸盐如金属磷酸盐、金属硫酸盐等被广泛应用于醇脱水的非均相催化剂^[50-51]。金属硫酸盐含有中等强度的酸性位点,广泛用于促进酸催化转化反应,如乙醇脱水生成乙烯等。Xia 等^[52]报道了金属硫酸盐作为山梨醇脱水的催化剂,此类催化剂可通过在空气流中煅烧硫酸镍、硫酸铜、硫酸铝等水合物制备。作者发现煅烧温度是重要参数,可以改变催化剂静态结构和表面性质。经评价,650 °C 煅烧制备的硫酸铜基催化剂异山梨醇选择性较好,在反应温度 200 °C 下,异山梨醇产率为 67%;作者对比了其他煅烧温度下催化剂的催化表现,选择性均有所下降;除直接采用硫酸盐外,硫酸化氧化锡^[53]、硫酸化氧化锆^[54]也被用于催化山梨醇脱水反应,但受限于酸性,异山梨醇产率往往低于其他非均相催化剂。Rusu 等^[55]报道了含有 B、Al、Fe、Ce 和 La 三价阳离子的磷酸盐以及四价的 Zr 磷酸盐,采用间歇式反应釜评价了脱水催化效果。在 200 °C 下,硼磷酸

盐反应体系有最高的转化率和选择性, 而铝磷酸盐转化率最低. 使用优化的硼磷酸盐催化剂条件, 异山梨醇选择性为 73%. 近期, Wang 等^[56]报道了 NbOPO_4 催化山梨醇脱水反应的热力学与动力学分析, 结果表明在此催化体系中, 山梨醇两步脱水均为吸热过程, 其中第一步生成 1,4-脱水山梨醇为不可逆反应, 第二步生成异山梨醇为可逆反应, 建立了拟均相一级动力学模型, 该模型在 220~250 °C 范围内与实验数据高度吻合, 作者根据温度效应规律, 即低温 (< 230 °C) 可抑制第一步反应副产物生成, 高温 (> 240 °C) 推动第二步可逆反应正向进行, 但可能加剧副反应, 提出先高后低两段式温度梯度工艺, 并提出优化 NbOPO_4 表面酸性位分布等策略, 减少高温下活性位点流失, 以平衡催化剂酸强度与稳定性. 模型预测与实验数据的一致性表明, 该动力学框架可推广至其他固体酸催化体系, 两端控温策略可降低能耗, 为连续系统开发提供理论依据.

4 结语

山梨醇催化脱水合成异山梨醇包括均相催化及非均相催化工艺, 均相催化工艺不可避免存在设备腐蚀、催化剂回收困难等问题; 而非均相催化剂酸度可调控, 易回收, 更适用于连续化反应, 且杂质产物相对可控. 随着下游聚合物新材料市场稳步发展, 对异山梨醇合成工艺也提出了新的要求. 几十年来, 针对山梨醇脱水制备异山梨醇的催化体系较多, 反应体系中均不同程度生成腐黑质等副产物. 更加高效、高选择性的合成方法仍需进一步研究和开发, 其中关键问题有两点: 一是加强催化活性位的结构研究, 对于非均相催化剂, 催化剂的酸强、酸量、比表面积、亲疏水性、孔径等对催化活性和选择性均有影响, 既要保证有足够的酸性位点促进山梨醇完全转化, 又要控制合理的酸强度以抑制副产物形成, 开发能抑制低聚/腐黑质等副产物的催化剂, 以减少废物的产生, 提高异山梨醇品质稳定性; 二是开发适用于连续化的异山梨醇生产工艺及配套非均相催化剂, 在实现高选择性同时提高循环效率, 防止副产物累积堵塞导致的催化剂中毒, 同时还要考虑到脱水反应传质传热问题, 提高工艺可持续性. 随着生物基化学品和相关新材料市场不断扩大, 适用于聚合的高纯度异山梨醇的非均相催化剂及配套生产工艺, 以及从纤维素直接合成异山梨醇的高效生物基催化转化成套技术, 将是未来的重要研究方向.

参考文献:

- [1] Li L, Lin J, Wu N Y, *et al.* Review and outlook on the international renewable energy development[J]. *Energy Built Environ*, 2022, **3**(2): 139–157.
- [2] 梁茵, 张震宇, 范昊安, 等. 我国生物质基化工产品的关键技术现状与展望 [J]. *中国科学: 化学*, 2025, **55**(1): 136–167. [Liang Y, Zhang Z Y, Fan H A, *et al.* Status and prospect of key technologies for biomass-based chemical products in China[J]. *Sci Sin: Chim*, 2025, **55**(1): 136–167.]
- [3] 杜永刚, 史宫会, 刘宇乐, 等. 基于异山梨醇的新型生物基增塑剂的制备及其对 PVC 的改性 [J]. *合成树脂及塑料*, 2021, **38**(5): 25–29. [Du Y G, Shi H G, Liu Y L, *et al.* Preparation and modification effect on PVC of novel bio-based plasticizers based on isosorbital[J]. *China Synth Resin Plast*, 2021, **38**(5): 25–29.]
- [4] Gohil R M. Properties and strain hardening character of polyethylene terephthalate containing isosorbide[J]. *Polym Eng Sci*, 2009, **49**(3): 544–553.
- [5] 朱青青, 周家良, 潘伟楠, 等. 聚对苯二甲酸异山梨醇/乙二醇共聚酯及其熔纺纤维性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, **37**(1): 24–31. [Zhu Q Q, Zhou J L, Pan W N, *et al.* Properties of polyisosorbide/ethylene terephthalate copolyester and its melt-spun fiber[J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2021, **37**(1): 24–31.]
- [6] Arico F, Tundo P. Isosorbide and dimethyl carbonate: A green match[J]. *Beilstein J Org Chem*, 2016, **12**: 2256–2266.
- [7] 张珍颖, 韩书亮, 宋文波. 异山梨醇型聚碳酸酯合成工艺的研究进展 [J]. *石油化工*, 2023, **52**(11): 1588–1595. [Zhang Z Y, Han S L, Song W B. Research progress on synthesis process of isosorbital polycarbonate[J]. *Petrochem Technol*, 2023, **52**(11): 1588–1595.]
- [8] Gozlan C, Deruer E, Duclos M C, *et al.* Preparation of amphiphilic sorbitan monoethers through hydrogenolysis of sorbitan acetals and evaluation as bio-based surfactants[J]. *Green Chem*, 2016, **18**(7): 1994–2004.
- [9] Dussenne C, Delaunay T, Wiatz V, *et al.* Synthesis of isosorbide: An overview of challenging reactions[J]. *Green Chem*, 2017, **19**(22): 5332–5344.
- [10] Delbecq F, Khodadadi M R, Padron D R, *et al.* Isosorbide: Recent advances in catalytic production[J]. *Mol Catal*, 2020, **482**: 110648.
- [11] 裴鑫. 生物基异山梨醇所含单体杂质对聚酯聚合的影响机制 [D]. 上海: 东华大学, 2023. [Pei X. Influence mechanism of bio-based isosorbide monomer impuri-

- ties on polyester polymerization[D]. Shanghai: Donghua University, 2023.]
- [12] Guo M F, Wang Y N, Li Z G, *et al.* Influence of polyol impurities on the transesterification kinetics, molecular structures and properties of isosorbide polycarbonate [J]. *Polym Chem*, 2024, **15**(41): 4204–4220.
- [13] Brandi F, Al-Naji M. Sustainable sorbitol dehydration to isosorbide using solid acid catalysts: Transition from batch reactor to continuous - flow system[J]. *ChemSusChem*, 2022, **15**(5): e202102525.
- [14] Yabushita M, Kobayashi, H, Sherotri A, *et al.* Sulfuric acid-catalyzed dehydration of sorbitol: Mechanistic study on preferential formation of 1, 4-sorbitan[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 2015, **88**(7): 996–1002.
- [15] Dabbawala A A, Mishra D K, Huber G W, *et al.* Role of acid sites and selectivity correlation in solvent free liquid phase dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2015, **492**: 252–261.
- [16] Cheng D C, Ma Z H, Liu Z Y, *et al.* Experiments and kinetic modeling of the sorbitol dehydration to isosorbide catalyzed by sulfuric acid under conditions of non-constant volume[J]. *Chin J Chem Eng*, 2024, **73**: 281–289.
- [17] Robinson J M, Wadle A M, Reno M D, *et al.* Solvent- and microwave-assisted dehydrations of polyols to anhydro and dianhydro polyols[J]. *Energy Fuels*, 2015, **29**(10): 6529–6535.
- [18] Archer Daniels Midland Company. Dehydration of a sugar alcohol with mixed combination of acid catalysts: WOP, 156846[P]. 2015-10-15.
- [19] Haas T. Process for the production of five-membered or six-membered cyclic ethers, in particular of anhydropolyols: USP, 6013812[P]. 2000-1-11.
- [20] Li J R, Buijs W, Berger R J, *et al.* Sorbitol dehydration in a ZnCl_2 molten salt hydrate medium: Molecular modeling[J]. *Catal Sci Technol*, 2014, **4**(1): 152–163.
- [21] Kobayashi S, Sugiura M, Kitagawa H, *et al.* Rare-earth metal triflates in organic synthesis[J]. *Chem Rev*, 2002, **102**(6): 2227–2302.
- [22] Kobayashi S, Manabe K. Development of novel Lewis acid catalysts for selective organic reactions in aqueous media[J]. *Acc Chem Res*, 2002, **35**(4): 209–217.
- [23] Liu F, Vigier K D O, Pera-Titus M, *et al.* Catalytic etherification of glycerol with short chain alkyl alcohols in the presence of Lewis acids[J]. *Green Chem*, 2013, **15**(4): 901–909.
- [24] Archer-Daniels-Midland Company. Process for acid dehydration of sugar alcohols: WOP, 137619[P]. 2014-9-12.
- [25] Li M, Xiong J S, Min H Y, *et al.* Coordination of sorbitol to $\text{Ga}(\text{OTf})_3$ in the liquid phase: An experimental and theoretical study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2023, **25**(12): 8507–8514.
- [26] Kamimura A, Murata K, Tanaka Y, *et al.* Rapid conversion of sorbitol to isosorbide in hydrophobic ionic liquids under microwave irradiation[J]. *ChemSusChem*, 2014, **7**(12): 3257–3259.
- [27] Yuan D P, Xiao F K, Zhao N, *et al.* Mesoporous poly (ionic liquid) solid acid for sequential dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. *Chem Eng J*, 2023, **460**: 141780.
- [28] Du Y R, Xu B H, Xia S P, *et al.* Dehydrative formation of isosorbide from sorbitol over poly(ionic liquid)-covalent organic framework hybrids[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, **13**(1): 552–562.
- [29] 王志向, 王璐, 郑长亮, 等. 聚离子液体催化山梨醇脱水制异山梨醇的研究 [J]. *现代化工*, 2023, **43**(10): 116–120. [Wang Z X, Wang L, Zheng C L, *et al.* Production of isosorbide from dehydration of sorbitol over polyionic liquid catalysts[J]. *Mod Chem Ind*, 2023, **43**(10): 116–120.]
- [30] Zhang J, Wang L, Liu F J, *et al.* Enhanced catalytic performance in dehydration of sorbitol to isosorbide over a superhydrophobic mesoporous acid catalyst[J]. *Catal Today*, 2015, **242**: 249–254.
- [31] Fraile J M, Saavedra C J. Synthesis of isosorbide esters from sorbitol with heterogeneous catalysts[J]. *ChemistrySelect*, 2017, **2**(3): 1013–1018.
- [32] Cubo A, Iglesias J, Morales G, *et al.* Dehydration of sorbitol to isosorbide in melted phase with propyl-sulfonic functionalized SBA-15: Influence of catalyst hydrophobization[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2017, **531**: 151–160.
- [33] Lertna N, Nijpanich S, Neramittagapong A, *et al.* Kinetic study of the double dehydration of sorbitol into isosorbide over commercial sulfonic acid resin[J]. *Mol Catal*, 2025, **572**: 114716.
- [34] Zou J, Cao D, Tao W T, *et al.* Sorbitol dehydration into isosorbide over a cellulose-derived solid acid catalyst[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(55): 49528–49536.
- [35] Zhang K Z, Wang K, Wang X T. Catalytic dehydration of sorbitol to isosorbide over sulfonated phenolic resins with surface hydrophobic modification[J]. *New J Chem*, 2024, **48**(19): 8860–8867.

- [36] Shi J, Shan Y H, Tian Y, *et al.* Hydrophilic sulfonic acid-functionalized micro-bead silica for dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. *RSC Adv*, 2016, **6**(16): 13514–13521.
- [37] Kobayashi H, Yokoyama H, Feng B, *et al.* Dehydration of sorbitol to isosorbide over H-beta zeolites with high Si/Al ratios[J]. *Green Chem*, 2015, **17**(5): 2732–2735.
- [38] Otomo R, Yokoi T, Tatsumi T. Synthesis of isosorbide from sorbitol in water over high-silica aluminosilicate zeolites[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2015, **505**: 28–35.
- [39] Brandi F, Khalil I, Antonietti M, *et al.* Continuous-flow production of isosorbide from aqueous-cellulosic derivable feed over sustainable heterogeneous catalysts[J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2021, **9**(2): 927–935.
- [40] 史依琳. 多级孔分子筛上山梨醇催化合成异山梨醇的研究 [D]. 太原: 中北大学, 2024. [Shi Y L. Study on the catalytic synthesis of isosorbide from sorbitol on hierarchical zeolites[D]. Taiyuan: North University of China, 2024.]
- [41] Shi Y L, Yang J H, Guo J, *et al.* Preparation of isosorbide by dehydration of sorbitol on hierarchical beta zeolites under solvent-free conditions[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2024, **368**: 113009.
- [42] Che P H, Ma H, Nie X, *et al.* Methyl isobutyl ketone-enabled selective dehydration-esterification of sorbitol to isosorbide esters over the H-beta catalyst[J]. *Green Chem*, 2022, **24**(19): 7545–7555.
- [43] Belluati M, Tabasso S, Bucciol F, *et al.* Sustainable isosorbide production by a neat one-pot MW-assisted catalytic glucose conversion[J]. *Catal Today*, 2023, **418**: 114086.
- [44] Li H, Yu D H, Hu Y, *et al.* Effect of preparation method on the structure and catalytic property of activated carbon supported nickel oxide catalysts[J]. *Carbon*, 2010, **48**(15): 4547–4555.
- [45] Villcocq L, Cabioc A, Especel C, *et al.* New insights into the mechanism of sorbitol transformation over an original bifunctional catalytic system[J]. *J Catal*, 2014, **320**: 16–25.
- [46] Guo J X, Song Y J, Liu S S, *et al.* Sequential dehydration of sorbitol to isosorbide over acidified niobium oxides[J]. *Catal Sci Technol*, 2021, **11**(12): 4226–4234.
- [47] 张宝忠. Zr 掺杂二氧化钛催化山梨醇脱水制异山梨醇研究 [J/OL]. 化学工业与工程, 2024, DOI: 10.13353/j.issn.1004.9533.20240127. [Zhang B Z. Research on dehydration of sorbitol to isosorbide by Zr doped titanium dioxide catalyst[J]. 2024, DOI: 10.13353/j.issn.1004.9533.20240127.]
- [48] Hopper J T, Ma R N, Rawlings J B, *et al.* Markedly improved catalytic dehydration of sorbitol to isosorbide by sol-gel sulfated zirconia: A quantitative structure-reactivity study[J]. *ACS Catal*, 2023, **13**(15): 10137–10152.
- [49] 曹麒, 韩玉福, 董运洋, 等. 强酸性 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ 催化山梨醇脱水制异山梨醇 [J]. 石油化工, 2023, **52**(8): 1039–1046. [Cao Q, Han Y F, Dong Y Y, *et al.* Dehydration of sorbitol to isosorbide over highly acidic $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ catalyst[J]. *Petrochem Technol*, 2023, **52**(8): 1039–1046.]
- [50] 雷双泰, 丁梦姣, 郭文婷, 等. 固体酸催化合成柠檬酸三丁酯的研究进展 [J]. 分子催化, 2023, **37**(6): 601–613. [Lei S T, Ding M J, Guo W T, *et al.* Research progress in the synthesis of tributyl citrate catalyzed by solid acids[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(6): 601–613.]
- [51] 刘桥, 康美荣, 方伟国, 等. 制备途径对咪唑基酸性聚离子液体催化 Prins 反应性能影响 [J]. 分子催化 (中英文), 2024, **38**(6): 541–549. [Liu Q, Kang M R, Fang W G, *et al.* The influence of preparation methods on the catalytic performance of imidazole based acidic poly(ionic liquids) for prins reaction[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(6): 541–549.]
- [52] Xia J J, Yu D H, Hu Y, *et al.* Sulfated copper oxide: An efficient catalyst for dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. *Catal Commun*, 2011, **12**(6): 544–547.
- [53] Dabbawala A A, Mishra D K, Hwang J S. Sulfated tin oxide as an efficient solid acid catalyst for liquid phase selective dehydration of sorbitol to isosorbide[J]. *Catal Commun*, 2013, **42**: 1–5.
- [54] Khan N A, Mishra D K, Ahmed I, *et al.* Liquid-phase dehydration of sorbitol to isosorbide using sulfated zirconia as a solid acid catalyst[J]. *Appl Catal A-Gen*, 2013, **452**: 34–38.
- [55] Rusu O A, Hoelderich W F, Wyart H, *et al.* Metal phosphate catalyzed dehydration of sorbitol under hydrothermal conditions[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2015, **176**: 139–149.
- [56] Wang L, Liu X H, Wang Y Q, *et al.* Thermodynamics and reaction kinetics of the sorbitol dehydration to isosorbide using NbOPO_4 as the catalyst[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2022, **61**(23): 7833–7841.

Recent Advances in Synthesis of Isosorbide via Sorbitol Catalytic Dehydration

ZHOU Hao^{*}, FENG Zaixing, HE Liming, DU Chao, WANG Ruipu, LIU Qing
(SINOPEC (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Beijing 100013, China)

Abstract: With the tightening supply of petroleum resources and the advent of energy transition, research on renewable bio-based chemicals and their derivatives has attracted increasing attention. As a bio-based diol, isosorbide is expected to serve as a substitute for petroleum-based raw materials and find extensive applications in fields such as polymers, leading to significant attention in recent years. The acid catalyzed dehydrocyclisation of sorbitol is the core step in the synthesis of isosorbide, and various catalyst systems suitable for the dehydration of sugar alcohols have been explored. This article reviews the homogeneous and heterogeneous acidic catalyst systems reported in recent years, introduces the characteristics of homogeneous and heterogeneous catalysts, discusses the advantages and disadvantages of different catalytic systems, and envisages the research of catalytic systems and development of chemical process.

Key words: isosorbide; catalytic dehydration; bio-based chemicals; homogeneous catalyst; heterogeneous catalyst