

文章编号:1671-6833(2016)04-0031-05

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 催化纤维素生成乙酰丙酸乙酯的实验研究

常春, 孔鹏飞, 赵世强

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为固体酸催化剂, 考察其在乙醇/甲苯体系中催化纤维素生成乙酰丙酸乙酯的工艺, 探讨了共溶剂甲苯的体积分数、反应温度、催化剂用量以及反应时间对乙酰丙酸乙酯产率的影响, 同时考察了该催化剂对不同碳水化合物化合物的催化作用及其重复利用性. 结果表明: 在甲苯体积分数为 10%, 反应温度为 180 °C, 催化剂用量为 0.8 g, 反应时间为 3 h 时, 纤维素醇解转化为乙酰丙酸乙酯的摩尔产率高达 51.6%; 果糖、葡萄糖、蔗糖和菊糖转化生成乙酰丙酸乙酯的摩尔产率分别为 54.31%、47.3%、51.4% 和 49.6%, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 对碳水化合物醇解生成乙酰丙酸乙酯具有良好的普遍适用性. 该催化剂经回收重复使用 5 次后依然具有良好的催化活性.

关键词: 纤维素; 乙酰丙酸乙酯; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 醇解

中图分类号: TQ352.2

文献标志码: A

doi:10.13705/j.issn.1671-6833.2016.04.007

0 引言

生物质能作为一种可再生能源, 在能源结构系统中的战略地位日益突出. 纤维素是世界上最丰富的天然生物质, 占植物界碳含量的 50% 以上, 植物每年通过光合作用可产生近 1.5 亿吨纤维素类物质, 是自然界取之不尽的可再生资源, 利用纤维素可再生资源转化制备新型绿色生物质基化学品是实现生物质转化利用的重要方式之一^[1]. 乙酰丙酸乙酯是一种新型的绿色生物质基化学品, 具有广泛的工业应用价值, 可由纤维素直接醇解转化而来^[2]. 如何利用纤维素资源生产乙酰丙酸乙酯已经引起该领域的广泛关注. 目前, 用于纤维素醇解反应的催化剂有液体酸、离子液体和固体酸等. 文献[3]报道了 0.02 mol/L H_2SO_4 是纤维素醇解作用最好的催化剂, 但该催化剂依然存在污染问题. 文献[4]报道了 1-(1-乙炔丙基)-4-甲基咪唑四氟硼酸盐催化纤维素醇解, 该催化剂尽管稳定而且容易回收, 但是制备过程复杂、成本高. 文献[5]报道了金属氯化物催化纤维素制乙酰丙酸, 其中以氯化铬的催化效果最好, 但是氯化铬在反应中容易分解生成氧化铬. 文献[6]也曾报道了固体酸 USY 催化纤维素生成乙酰

丙酸乙酯, 该催化剂具有热稳定性且易回收, 但乙酰丙酸乙酯的摩尔产率为 14.95%. 因此, 开发“绿色”、低廉且高效的催化剂是实现纤维素醇解过程的关键. 笔者采用金属盐 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 进行纤维素的转化, 该催化剂具有价廉易得、催化效率高、易回收等优点. 继而对以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为固体酸催化剂催化纤维素制备乙酰丙酸乙酯的工艺进行研究, 为固体酸在该领域中的应用提供参考.

1 实验部分

1.1 实验材料及设备

纤维素(粒径 90 μm); 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, 天津风船试剂有限公司; 十八水合硫酸铝, 分析纯, 天津风船试剂有限公司. 实验采用容积为 100 mL 间歇式高压反应釜(河南省予华仪器有限公司), 气相色谱仪(杭州科晓 GC1690)和液相色谱仪(Agilent 1260).

1.2 实验步骤

将 0.8 g 纤维素和一定比例的 40 mL 甲苯/乙醇以及硫酸铝催化剂加入到 100 mL 高压釜中, 然后将高压釜加热至设定温度反应一定时间(将达到设定温度时刻记为零时), 随后迅速冷却中止反应. 反应后的产物经真空抽滤分离得到液相

收稿日期:2015-09-15; 修订日期:2015-11-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21176227)

作者简介:常春(1973—), 男, 河南郑州人, 郑州大学教授, 博士, 主要从事生物质能源化方面的研究, E-mail: chun-chang@zzu.edu.cn.

产物和固相产物,将得到的液相产物用无水乙醇定容至 100 mL,再经 0.22 μm 微孔有机滤膜过滤,之后分别使用气相色谱仪和液相色谱仪进行分析。

1.3 产物分析及计算

利用气相色谱仪(GC1690),对液相产物中的乙酰丙酸乙酯(ethyl levulinate, EL)进行定量分析.气相色谱的条件为:FFAP 毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.33 μm ,大连中汇达科学仪器有限公司),氢火焰离子化检测器(FID).程序升温:柱温 90 $^{\circ}\text{C}$,保持 3 min,然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升至 210 $^{\circ}\text{C}$,再保持 10 min,气化室温度 240 $^{\circ}\text{C}$,检测器温度 250 $^{\circ}\text{C}$,进样量 1 μL ,分流进样,载气为氮气。

$$\text{EL 摩尔产率} = \frac{m_1/M_1}{m_0/M_0} \times 100\%.$$

采用高效液相色谱仪对液相产物中的 5-乙氧基甲基糠醛(5-ethoxymethyl furfural, EMF)和乙酰丙酸(levulinic acid, LA)进行定量分析.液相色谱条件:Agilent 1260 Series HPLC 系统,HPX-87H 柱(300 mm \times 7.8 mm),示差检测器,紫外检测器(280 nm),柱温为 65 $^{\circ}\text{C}$,流动相为 5 mM H_2SO_4 ,流速为 0.6 mL/min,进样量为 20 μL 。

$$\text{EMF 摩尔产率} = \frac{m_2/M_2}{m_0/M_0} \times 100\%.$$

$$\text{LA 摩尔产率} = \frac{m_3/M_3}{m_0/M_0} \times 100\%.$$

式中: m_0 、 m_1 、 m_2 和 m_3 分别为纤维素、EL、EMF 和 LA 的质量, g; M_0 为纤维素的摩尔质量, 162 g/mol (以单糖计); M_1 为 EL 的摩尔质量, 144 g/mol; M_2 为 EMF 的摩尔质量, 154 g/mol; M_3 为 LA 的摩尔质量, 116 g/mol。

1.4 催化剂的回收

除去产物定量分析所用的反应液,将剩余的反应液置于旋转蒸发仪中蒸去其中的乙醇和甲苯,直至形成稠密溶液.然后将二氯甲烷加入其中并均匀摇晃,硫酸铝被分离出来.在将深棕色的二氯甲烷去除后,固体硫酸铝用二氯甲烷多次洗涤,直至溶液变成无色,最后将得到的硫酸铝在室温下干燥回收。

2 结果与讨论

2.1 共溶剂的影响

2.1.1 共溶剂的选取

为了使酸催化反应过程生成更多的目标产物

并减少副产物的产量,学者们尝试着在反应体系中加入共溶剂.文献[7]以稀硫酸为催化剂考察不同的反应体系对生物质水解过程中产物的影响.研究发现:在酸催化过程中加入弱极性有机溶剂作为共溶剂,一方面使脱水过程减弱,另一方面能促进糖类化合物更快地降解,从而提高乙酰丙酸乙酯的产率.甲苯(极性为 2.4)是一种常见的弱极性有机溶剂,而且沸点较低(110.6 $^{\circ}\text{C}$),便于通过蒸馏回收.文献[8]在对一系列有机溶剂进行筛选时,确定甲苯是碳水化合物醇解产物中 EL 的优良萃取剂.因此,本试验选用甲苯作为共溶剂。

2.1.2 共溶剂体积分数的影响

在甲苯/乙醇总体积为 40 mL、催化剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 用量 0.6 g 和纤维素 0.8 g、反应温度 180 $^{\circ}\text{C}$ 和反应时间 2 h 的条件下,考察甲苯体积分数对产物产率的影响,其结果如图 1 所示.从图 1 可以看出,甲苯的体积分数由 0% 增加到 50% 时,EL 的产率先升高后降低;在 10% 处,EL 摩尔产率达到最大值 45.5%.这是因为少量的共溶剂能够将中间产物 5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethyl-furfural, HMF)保护起来,之后在催化剂的作用下开环生成 LA, LA 进一步酯化生成 EL,从而抑制了副反应的发生以及腐殖质的生成^[9].然而随着甲苯体积分数的增加,EL 的产率逐渐下降,这可能是因为中间产物 HMF 未能在催化剂的作用下开环生成 LA,而是与乙醇醚化生成 EMF,并且 EMF 在甲苯的保护下比较稳定.这可能是因为甲苯能够提供一个疏水的环境,阻止了 EMF 进一步降解.由图 1 可以看出,甲苯体积分数为 10% 时,EL 的摩尔产率最高,故后续试验均采用体积分数为 10% 作为甲苯的加入量。

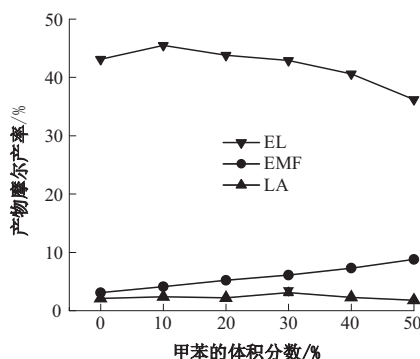


图 1 甲苯体积分数对产物产率的影响

Fig. 1 Effect of toluene content on the products yields

2.2 反应温度的影响

在甲苯体积分数 10%、催化剂 Al₂(SO₄)₃ 用量 0.6 g 和纤维素 0.8 g 及反应时间 2 h 的条件下,考察反应温度对产物产率的影响,其结果如图 2 所示. 由图 2 可以看出,当温度由 160 ℃ 升到 170 ℃ 时,EMF 的摩尔产率由 4.2% 升至 5.1%,这可能是因为 170 ℃ 时有利于纤维素降解为单糖,进而发生转化. 但由于 EMF 在高温下不稳定^[10],所以当温度超过 170 ℃ 时,EMF 的产率逐渐下降. EL 的摩尔产率在 180 ℃ 达到最大值,为 45.5%. 当温度超过 180 ℃ 时,EL 产率逐渐下降,这是因为 EL 在高温下不稳定,容易发生副反应^[11],同时腐殖质增多. 并且由于 LA 与乙醇容易发生酯化反应,因此反应过程中 LA 含量一直较少. 因此,选取 180 ℃ 作为 EL 醇解体系的适宜条件.

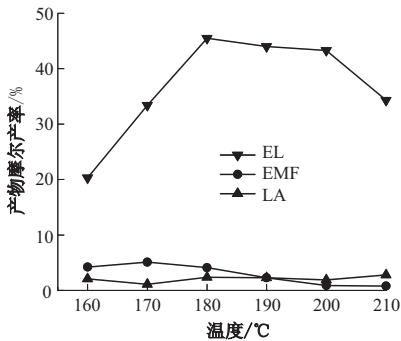


图 2 反应温度对产物产率的影响
Fig.2 Effect of reaction temperature on the products yields

2.3 催化剂用量的影响

在甲苯体积分数 10%、纤维素 0.8 g、反应温度 180 ℃ 和反应时间 2 h 的条件下,考察催化剂 Al₂(SO₄)₃ 用量对产物产率的影响,其结果如图 3 所示. 从图 3 可看出,EMF 的摩尔产率在催化剂用量 0.2 g 时达到最大值 9.0%,而后继续增加催化剂的量,EMF 的产率下降,这表明催化剂酸度较大时不利于 EMF 生成. EL 的摩尔产率随着催化剂量的增加而升高,在 0.8 g 时达到最大值 47.0%,而后基本不变,这说明此时反应达到平衡.

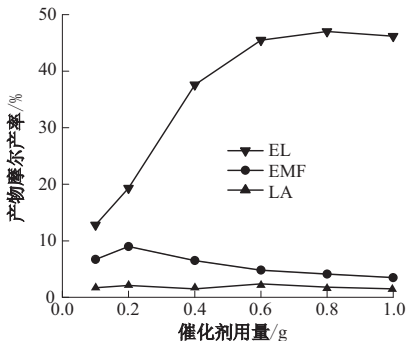


图 3 催化剂用量对产物产率的影响
Fig.3 Effect of catalyst dosage on the products yields

2.4 反应时间的影响

在甲苯体积分数为 10%、催化剂量为 0.8 g 和纤维素为 0.8 g、反应温度为 180 ℃ 的条件下,考察反应时间对产物产率的影响,其结果如图 4 所示. 从图 4 可以看出,纤维素转化为 EMF 在 1 h 时达到最大值,可能是因为纤维素降解速度较慢,而且降解生成的糖一部分转化为 EMF,一部分转化为 EL. 1 h 后,EMF 产率下降,这是因为较低的温度和较长的反应时间有利于 EMF 的生成,而 180 ℃ 远远高于 EMF 的最佳生成温度^[12]. EL 的摩尔产率随着时间的延长逐渐增大,在 3 h 时达到最大值 51.6%,并达到反应平衡.

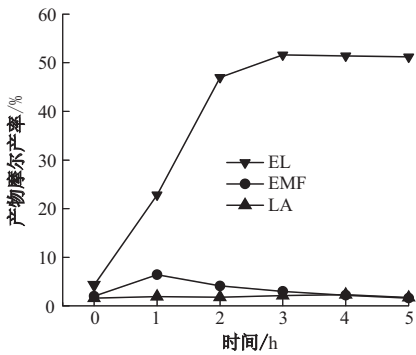


图 4 反应时间对产物产率的影响
Fig.4 Effect of reaction time on the products yields

2.5 不同原料的影响

在甲苯体积分数为 10%、催化剂量为 0.8 g、反应温度为 180 ℃ 和反应时间为 3 h 的条件下,考察催化剂 Al₂(SO₄)₃ 对其他碳水化合物的催化作用,其结果如表 1 所示. 从表中看出,分别以果糖和葡萄糖为单元的糖类转化生成的 EL 产率相差不大. 这表明,Al₂(SO₄)₃ 在生物质醇解生成 EL 的转化中具有良好的普遍适用性. 这是因为 Al₂(SO₄)₃ 水解产生的 Al³⁺ 是 Lewis 酸中心,具有使葡萄糖向果糖转化的异构功能;而 Al₂(SO₄)₃ 在乙醇溶液中又能够提供 Bronsted 酸中心,促进果糖脱水转化为羟甲基糠醛,进而转化为 EL^[13].

表 1 不同原料对合成乙酰丙酸乙酯的影响
Tab.1 Effect of various substrates on synthesis of EL %

原料	EL 摩尔产率	EMF 摩尔产率	LA 摩尔产率
纤维素	51.6	3.0	2.1
果糖	54.3	1.3	2.1
葡萄糖	47.3	2.8	1.7
蔗糖	51.4	2.1	2.0
菊糖	49.6	1.3	2.1

2.6 催化剂的重复利用

将回收的催化剂在甲苯体积分数为 10%、催化剂量为 0.8 g 和纤维素为 0.8 g、反应温度为

180 ℃ 和反应时间为 3 h 的条件下,考察其重复利用性.由图 5 可知,催化剂在重复利用 5 次后仍具有良好的活性.

2.7 纤维素转化生成乙酰丙酸乙酯的途径

结合实验结果及相关文献,提出在甲苯/乙醇体系中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 催化纤维素降解的可能反应路径,如图 6 所示.该过程是一个复杂的、连续的多步串联反应:在 B 酸作用下,纤维素水解成葡萄糖;之后在 L 酸作用下,葡萄糖异构化为果糖,同时 B 酸又能够促进果糖脱水,从而进一步转化,最后生成 EL.

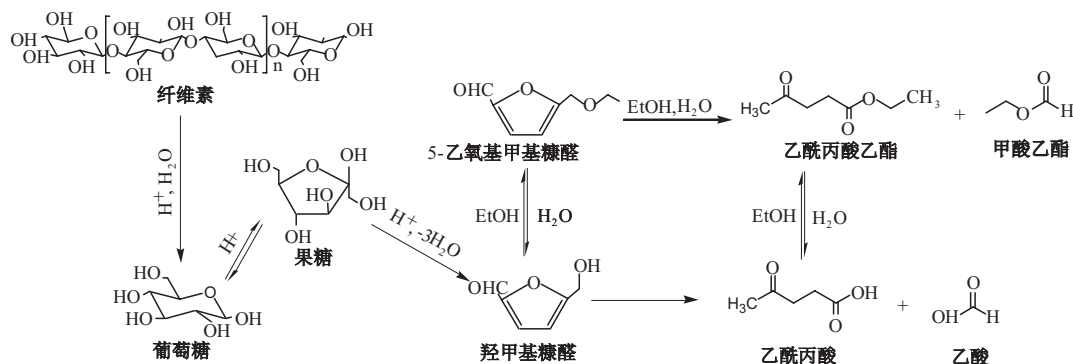


图 6 乙醇/甲苯体系中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 催化降解纤维素的反应路径

Fig. 6 Reaction pathway for $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ catalyzed conversion of glucose in ethanol/ methylbenzene medium

3 结论

(1) 固体酸 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 能够提供 Lewis 酸中心和 Bronsted 酸中心,选择性催化纤维素合成乙酰丙酸乙酯.在甲苯体积分数为 10%,反应温度为 180 ℃,催化剂用量为 0.8 g,反应时间为 3 h 的条件下,纤维素转化为 EL 的摩尔产率最高,为 51.6 %.

(2) 适量共溶剂甲苯的引入,能够在一定程度上保护中间产物羟甲基糠醛,进而使 EL 产率增加.

(3) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 对果糖、葡萄糖、蔗糖和菊糖等转化生成 EL 具有良好的普遍适用性;而且,经回收重复使用 5 次后依然具有良好的催化活性.

(4) 作为典型的酸催化反应,纤维素水解反应所需的催化剂必须具有足够的酸量、酸强度.兼有 Lewis 酸中心和 Bronsted 酸中心的催化剂能够有效催化生物质醇解制备乙酰丙酸酯.

参考文献:

- [1] 张智峰. 纤维素改性研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(8): 1493 - 1501.
- [2] CHANG C, XU G Z, JIANG X X. Production of ethyl levulinate by direct conversion of wheat straw in ethanol media[J]. Bioresource technology, 2012, 121: 93 - 99.
- [3] WU X Y, FU, LU X Y. One-pot preparation of methyl

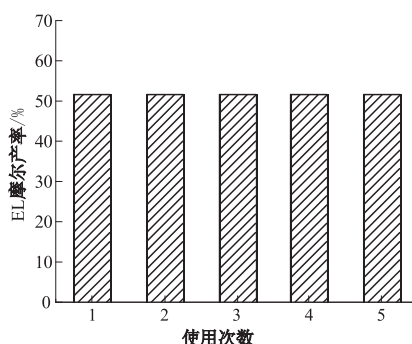


图 5 催化剂重复使用次数对 EL 产率的影响

Fig. 5 Effect of catalyst reuse times on EL yields

levulinate from catalytic alcoholysis of cellulose in near-critical methanol [J]. Carbohydrate research, 2012, 358: 37 - 39.

- [4] AMARASEKARA A S, WIREDLI B. cidic ionic liquid catalyzed one-pot conversion of cellulose to ethyl levulinate and levulinic acid in ethanol-water solvent system [J]. Bioenergy research, 2014, 7(4): 1237 - 1243.
- [5] PENG L C, LIN L, ZHANG J H, et al. Catalytic conversion of cellulose to levulinic acid by metal chlorides [J]. Molecules, 2010, 15 (8): 5258 - 5272.
- [6] 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.
- [7] GARVES K. Acid catalyzed degradation of cellulose in alcohols [J]. Journal of wood chemistry and technology, 1988, 8(1): 121 - 134.
- [8] TANG X, SUN Y, ZENG X H, et al. Novel Process for the extraction of ethyl evulinate by toluene with less humins from the ethanolysis products of carbohydrates [J]. Energy fuels, 2014, 28(7): 4251 - 4255.
- [9] WANG H L, DENG T S, WANG Y X, et al. Efficient catalytic system for the conversion of fructose into 5-ethoxymethylfurfural[J]. Biomass technology, 2013, 136: 394 - 400.
- [10] YANG Y, HU C W, MAHDI M. Abu-Omar. Conversion of glucose into furans in the presence of AlCl_3 in

an ethanol-water solvent system [J]. Bioresource technology, 2012, 116: 190 – 194.

[11] XU H, CAROLINE L, ALFONS L, et al. Reaction pathways of glucose during esterification; effects of reaction parameters on the formation of humin type polymers [J]. Bioresource technology, 2011, 102(21): 10104 – 10113.

[12] ZHANG Z H, WANG Y M, FANG Z F, et al. Synthesis of 5-ethoxymethylfurfural from fructose and inulin catalyzed by a magnetically recoverable acid catalyst [J]. Chem Plus Chem, 2014, 79(2): 233 – 240.

[13] 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.

Study on Production of Ethyl Levulinate from Cellulose Catalyzed
by Solid Acid Al₂(SO₄)₃

CHANG Chun, KONG Pengfei, ZHAO Shiqiang

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

Abstract: Ethyl levulinate (EL) was prepared by Al₂(SO₄)₃ as solid acid catalyst from cellulose in ethanol. The effects of different parameters such as the content of organic solvent, reaction temperature, catalyst dosage and reaction time on EL yield were studied. And the catalysis and the effect of catalyst reuse times on EL yield were further investigated. The optimal reaction conditions for alcoholysis reaction were as follows: ethanol/toluene volume ratio 9:1, reaction temperature 180 ℃, catalyst dosage 0.8g, reaction time 3h. The yield of EL is up to 51.6% under this condition. And under the same condition, the yields of EL from fructose, glucose, sucrose, and inulin were 54.3%, 47.3%, 51.4% and 49.6%, respectively. All the results showed that Al₂(SO₄)₃ not only had good universal applicability, but still remained high catalytic activity after being used for five times.

Key words: cellulose; ethyl levulinate; Al₂(SO₄)₃; alcoholysis

(上接第 14 页)

[9] DAI N Y, LAO K W, WONG M C, et al. Hybrid power quality conditioner for co-phase power supply system in electrified railway[J]. IET power electron, 2012, 5 (7): 1084 – 1094.

[10] LAO K W, DAI N Y, LIU W G, et al. Hybrid power quality compensator with minimum DC operation voltage design for high speed traction power systems [J]. IEEE Trans. on power electron, 2013, 28, (4): 2024 – 2036.

[11] 陈民武,李群湛,张丽艳. 新型 YNvd 接线变压器阻抗匹配与等值模型研究[J]. 变压器, 2010, 47(6): 23 – 26.

Electrical Characteristics of Single-phase and Three-phase
Combined Transformer Used in Electrified Railway

XIA Yankun

(School of Electrical and Information Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: In this paper, one single and three phase combined transformer power supply system applied to electrified railway was studied. The structure and principle of single and three phase combined power supply system and the negative sequence were analyzed. Matlab/Simulink is used to simulate the traction transformer and the compensation scheme. The simulation shows the correctness of the analysis of single and three phase combined power supply system. It also shows the compensation scheme for single and three phase combined co-phase supply system is effective.

Key words: combined transformer; electrified railway; capacity utilization ratio; negative sequence; compensation.