

文章编号:1671-6833(2014)03-0022-05

# 固体酸 USY 催化纤维素生成乙酰丙酸乙酯的实验研究

孙培勤, 赵世强, 常 春, 陈俊武

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:**以超稳 Y 型分子筛(USY)为固体酸催化剂,考察其在乙醇中催化纤维素生成乙酰丙酸乙酯的工艺.分别探讨了液固比、反应温度、催化剂添加量、反应时间以及水的添加量对乙酰丙酸乙酯产率、乙醚和固体残渣质量的影响,同时考查了催化剂重复使用次数对乙酰丙酸乙酯产率的影响.结果表明:在液固比为 15 mL/g、反应温度为 220 ℃、催化剂质量分数为 2.5 %、反应时间为 2 h 和不加水的条件下,乙酰丙酸乙酯的摩尔产率达到 14.95%,回收的 USY 经焙烧并重复利用 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;超稳 Y 型分子筛;催化

**中图分类号:** TQ352.2 **文献标志码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1671-6833.2014.03.006

## 0 引言

可再生生物质资源的开发利用越来越受到人们的关注.纤维素是地球上最丰富且可再生的天然高分子,每年产生的纤维素达 1 000 亿吨以上<sup>[1]</sup>.乙酰丙酸乙酯(Ethyl Levulinate, EL)是一种新型的绿色生物质化学品<sup>[2]</sup>,如何利用纤维素资源生产乙酰丙酸乙酯成为一个重要的研究课题.纤维素在液体无机酸催化作用下,在乙醇介质中可以转化生成乙酰丙酸乙酯<sup>[3-4]</sup>.然而液体无机酸在催化过程中,会造成副产物多、腐蚀设备、产物与催化剂难于分离等缺点<sup>[3-5]</sup>.近年来,固体酸催化剂因其具有环境友好、反应条件温和、选择性高、易回收并可重复利用等优点而备受关注<sup>[6-7]</sup>.但利用固体酸催化纤维素制备乙酰丙酸乙酯的研究仍少见报道.超稳 Y 型分子筛(USY)具有优良的水热稳定性,能经受苛刻再生条件且具有选择性好和转化率高等特点,因而广泛应用于石油化工行业.因此,本研究以 USY 为固体酸催化剂,对其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重要的参考依据.

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与实验装置

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;USY 分子筛,工业级,郑州华文化工有限公司.实验采用容积为 200 mL 间歇式高压反应釜和杭州科晓 GC1690 气相色谱仪.

### 1.2 实验步骤

在预实验中对粒径为 25, 90 μm 的纤维素进行考察,结果发现对产率影响较小,因此本实验采用 90 μm 纤维素.

将纤维素和一定比例的 80 mL 乙醇/水以及催化剂加入到 200 mL 高压釜中,置入盐浴中反应一定时间,随后迅速冷却,当温度降低到一定温度时,用气体收集装置收集乙醚并称重.待反应釜冷却至室温后,过滤分离得到液体产物和固体残渣.液体产物用无水乙醇定容,后经有机滤膜过滤,再用气相色谱仪分析.固体残渣经干燥后在马弗炉中焙烧,并测定焙烧前后固体残渣的质量差.

### 1.3 产物分析及计算

根据文献[8]测定样品中乙酰丙酸乙酯的量.乙酰丙酸乙酯(EL)的产率定义为

收稿日期:2013-11-11;修订日期:2013-12-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21176227);河南省科学技术研究重点项目(14A530002)

作者简介:孙培勤(1963-),女,河南舞阳人,郑州大学教授,博士,主要从事生物质能源化研究.

通信作者:常春(1973-),男,河南郑州人,郑州大学高级工程师,博士,主要从事生物质能源化研究, E-mail: chun-chang@zzu.edu.cn.

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

式中: $m_1$  为乙酰丙酸乙酯的质量, g;  $M_1$  为乙酰丙酸乙酯摩尔质量, 144 g/mol;  $m_0$  为纤维素的质量, g;  $M_0$  为纤维素单体的摩尔质量, 162 g/mol.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对产物的影响

首先考察了温度对乙酰丙酸乙酯产率的影响. 选择反应条件为液固比 15 mL/g、USY 质量分数为 2%、反应时间 2 h, 结果如图 1(a) 所示. 从图 1(a) 可以看出, 随着反应温度升高, EL 的摩尔产率先增加然后达到平衡. 这主要与纤维素的降解过程有关, 该过程主要有以下几个步骤, 即反应体系中的  $\text{H}^+$  首先扩散在纤维素晶体之中, 打破单糖之间的糖苷键, 这时会形成一个碳正离子, 随着水快速与碳正离子反应生成单糖并释放出质子, 使催化剂  $\text{H}^+$  完成再生, 参与到新的反应中, 生成的单糖异构化生成羟甲基糠醛乙酯, 进一步开环断裂得到乙酰丙酸乙酯<sup>[9]</sup>.

进一步考察了温度对副产物乙醚和固体残渣(包括未反应的纤维素和腐殖质)质量变化的影响, 如图 1(b) 所示. 可以看出, 随着反应温度升

高, 乙醚的生成量持续增加. 这是因为乙醇分子间脱水生成乙醚的反应是吸热反应, 升高温度有利于向正方向进行. 反应中固体产物的生成量逐渐在减少, 这是因为随着温度升高, 越来越多的纤维素在催化剂的作用下被降解为葡萄糖, 此时的固体残渣中未反应的纤维素越来越少, 腐殖质占很大一部分, 因此固体残渣生成量越来越少. 综合图 1 的实验结果, 最终选取 220 ℃ 作为较适宜的反应温度.

2.2 催化剂添加量对产物的影响

选择反应条件为液固比 15 mL/g、反应温度 220 ℃、反应时间 2 h, 考察 USY 添加量对产物的影响, 如图 2 所示. 从图 2(a) 中可以看出, 随着催化剂添加量增多, EL 的摩尔产率显著增加然后达到平衡. 当催化剂添加量增大时, 会增大反应体系中酸的浓度, 增加其与纤维素接触机会使纤维素更快地降解<sup>[9]</sup>.

从图 2(b) 可看出, 反应中固体残渣的生成量随着催化剂添加量的增加先减少后增加, 最终达到平衡. 这是因为纤维素降解成单糖和葡萄糖转化为 EL 两个过程同时发生. 所以, 当催化剂量增加时, 固体残渣中纤维素减少, 反应后期腐殖质的生成量会增加, 最后固体残渣的生成量趋于平衡.

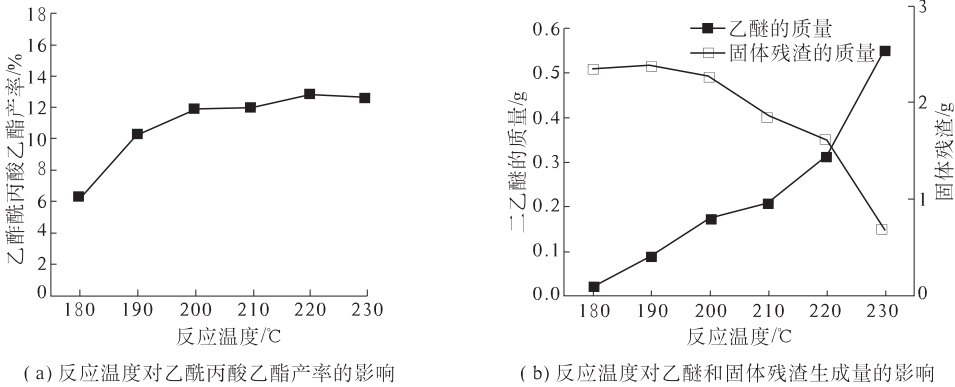


图 1 反应温度对产物的影响

Fig.1 Effect of reaction temperature on products

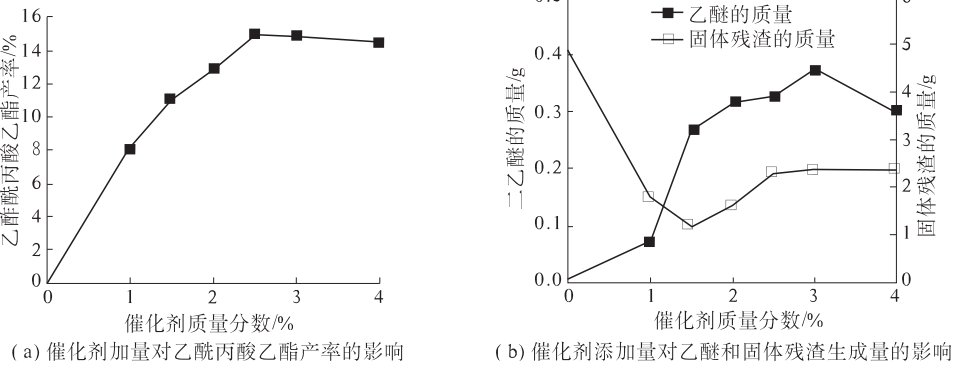


图 2 催化剂添加量对产物的影响

Fig.2 Effect of catalyst dosage on products

从图 2(b)还可看出,乙醚的生成量是先增加后减少,这可能因为乙醇分子间脱水生成乙醚的催化剂是固体酸,随着催化剂增多,酸浓度增大,乙醚生成量增多,然而当催化剂的添加量增加到一定程度时其主要用于纤维素的降解以及葡萄糖的转化反应之中,酸浓度降低使乙醚的生成量减少。

### 2.3 液固比对产物的影响

选择反应条件为 USY 质量分数 2%、反应时间 2 h、反应温度 220 ℃,考察液固比对产物的影响,如图 3 所示。从图 3(a)可以看出,随着液固比增加,EL 的产率逐渐增加,而溶液中 EL 的浓度却一直在减少。反应中生成乙醚的量先增加后减少,在液固比为 15 mL/g 时达到最大,反应中生成的固体残渣逐渐减少,这说明液固比对反应有着较大的影响,综合考虑选择液固比为 15 mL/g 较适宜。

与固体酸催化葡萄糖的水解过程相比,虽然二者同为液-固传质过程,但不同的是葡萄糖在反应刚开始时易被酸催化剂催化生成乙基葡萄糖苷溶于乙醇溶液中<sup>[10]</sup>,而纤维素很难被水解,其结构特性使得酸催化剂很难接触到糖苷键<sup>[11]</sup>,所

以纤维素水解过程受传质过程影响较大。当反应体系中纤维素浓度较高时,固体酸催化剂与纤维素的接触机会比较多,但主要发生的反应是使部分纤维素糖苷键断裂,所以此时 EL 摩尔产率较低,固体产物质量较大,乙醚生成量较少。

### 2.4 反应时间对产物的影响

选择反应条件为液固比 15 mL/g、USY 质量分数为 2.5%,分别考察 210、220、230 ℃ 下反应时间对产物的影响,如图 4 所示。从图 4(a)可以看出,3 个温度下 EL 的摩尔产率随着反应时间的变化基本是一致的。可以看到在 0~1 h 内,220 ℃ 和 230 ℃ 下 EL 生成速度大于 210 ℃,而在 1~2 h 内则相反。这可能是纤维素降解主要发生在开始的一段时间内,这时温度越高越易于其降解为葡萄糖,但是高温反而不利于 EL 产率的增加<sup>[10]</sup>。

从图 4(b)可以看出,反应时间越长,分子间脱水生成的乙醚就会聚集的越来越多,而乙醇分子间脱水生成乙醚的反应为吸热反应,温度越高越利于向正方向进行。另外随着反应时间的延长,生成固体残渣的量越来越少。

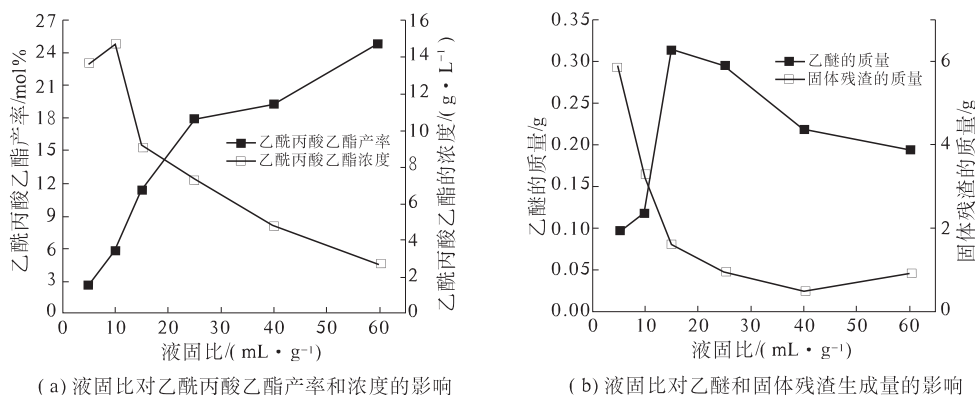


图 3 液固比对生成产物的影响

Fig. 3 Effect of liquid-solid ratio on products

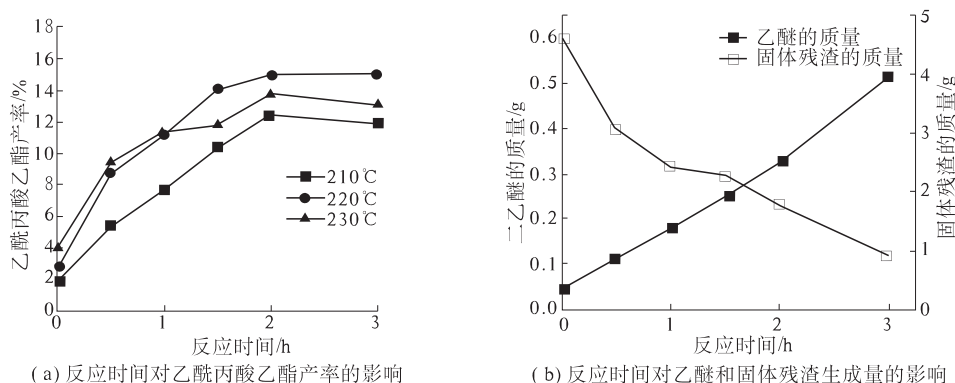


图 4 反应时间对产物的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on products

2.5 水添加量对产物的影响

选择反应条件为反应温度 220 ℃、液固比 15 mL/g、反应时间 2 h、USY 质量分数为 2.5%，考察水添加量对产物的影响，如图 5 所示。从图 5(a) 可以看出，0 ~ 10% 含水区间 EL 摩尔产率下降幅度为 17.6%，10% ~ 20% 含水区间下降幅度为 7.97%，含水量大于 20% 后 EL 产率继续下降。在考察葡萄糖水解过程中加入水的影响时，在以上 2 个区间 EL 产率降幅分别为 59.2%，19.3%，而含水量大于 20% 后 EL 下降得比较缓慢<sup>[12]</sup>。

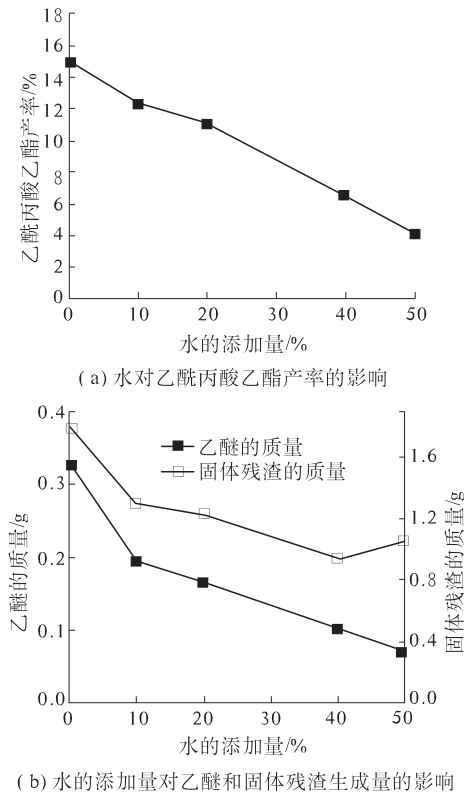


图 5 加水对产物的影响  
Fig.5 Effect of water dosage on products

从图 5(b) 可看出，随着反应体系中含水量增加，乙醚的生成量显著下降，固体残渣的生成量先逐渐减少最后略微增加。加水主要有两个作用，一方面有利于纤维素降解，另一方面水的加入也会覆盖固体酸中心。并且反应体系中水的含量决定了葡萄糖转化途径进而影响腐殖质的生成量<sup>[12]</sup>。而固体酸催化纤维素的过程中，含水量越多，被降解的纤维素越多，因此固体残渣中未反应的纤维素越少，同时降解生成的葡萄糖向着生成更多腐殖质的方向进行，在两个过程综合作用下就会出现图中所示的变化规律。

2.6 催化剂的重复利用

在固定液固比为 15 mL/g、USY 质量分数为

2.5%、反应温度为 220 ℃、反应时间 2 h 和无水的条件下考察催化剂的重复使用，如图 6 所示。由图 6 可知，催化剂在重复利用 5 次后仍具有良好的催化活性。

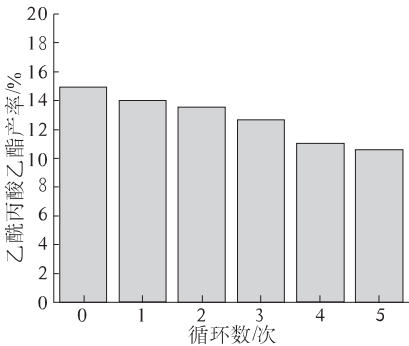


图 6 催化剂使用次数对 EL 产率的影响  
Fig.6 Effect of catalyst reuse times on EL yield

3 结论

通过对不同条件下固体酸 USY 催化纤维素对产物的影响和催化剂重复使用次数对乙酰丙酸乙酯产率的影响进行研究。结果表明：在液固比为 15 mL/g、反应温度为 220 ℃、催化剂 USY 的质量分数为 2.5%、反应时间为 2 h 和不加水的条件下，乙酰丙酸乙酯的摩尔产率达到 14.95%，并且回收的 USY 经焙烧后重复利用 5 次后依然具有良好的催化活性。

参考文献：

[1] 吴翠玲,李新平,秦胜利. 纤维素溶剂研究现状及应用前景[J]. 中国造纸学报,2004,19(2):171-175.  
[2] JOSHI H, MOSER B R, TOLER J, et al. Ethyl levulinate: A potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(7):3262-3266.  
[3] GARVES K. Acid catalyzed degradation of cellulose in alcohols[J]. J Wood Chem Technol, 1988, 8(1):121-134.  
[4] CHANG Chun, XU Gui-zhuan, JIANG Xiao-xian. Production of ethyl levulinate by direct conversion of wheat straw in ethanol media[J]. Bioresource Technology, 2012, 121(7):93-99.  
[5] TARABANKO V E, CHERNYSK M Y, STUKALOVA Y S, et al. Preparation of butyl levulinate by the acid-catalyzed conversion of sucrose in the presence of butanol[J]. Khimiya Rastitel nogo Syrva, 2004, 144(2):31-37.  
[6] SHUNMUGAVEL S, ANDERS R. Solid acid catalyzed formation of ethyl levulinate and ethyl glucopyranoside

- from mono- and disaccharides[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 17(5): 71–75.
- [7] 姜华昌, 曾翎, 尹炳龙, 等.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  固体超强酸的制备及其催化水解蔗糖生成乙酰丙酸[J]. *林产化学与工业*, 2010, 30(6): 61–65.
- [8] 常春, 姜孝先, 张挺. 气相色谱法测定生物质醇解产物中的乙酰丙酸乙酯[J]. *郑州大学学报: 工学版*, 2013, 34(3): 1–3.
- [9] 庄新姝. 生物质超低酸制取燃料乙醇的研究[D]. 杭州: 浙江大学化工学院, 2005.
- [10] 隋小玉. 固体酸催化水解葡萄糖生成乙酰丙酸的研究[D]. 广州: 华南理工大学化工学院, 2010.
- [11] OLSON E S, KIELDEN M R, SCHLAG A J, et al. Levulinate esters from biomass wastes [J]. *American Chemical Society*, 2001(784): 51–63.
- [12] CHANG Chun, JIANG Xiao-xian, ZHANG Ting, et al. Effect of reaction parameters on the production of ethyl levulinate from glucose in ethanol[J]. *Advanced Material Research*, 2012(512): 388–391.

## Study on Production of Ethyl Levulinate from Cellulose Catalyzed by Solid Acid USY

SUN Pei-qin, ZHAO Shi-qiang, CHANG Chun, CHEN Jun-wu

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

**Abstract:** Ethyl levulinate was prepared by USY as solid acid catalyst from cellulose in ethanol. The effects of different parameters such as liquid-solid ratio, reaction temperature, catalyst dosage, reaction time and water dosage on ethyl levulinate yield and mass of diethyl ether and solid residue were also studied. And the influence of catalyst reuse cycle on ethyl levulinate yield was further investigated. Experimental results showed that the highest yield of ethyl levulinate was 14.95 mol% under the following conditions: liquid-solid ratio 15, reaction temperature 220 °C, catalyst dosage 2.5%, reaction time 2 h and water dosage 0. It was found that the recovered catalyst still remained high catalytic activity after being reused for five times.

**Key words:** cellulose; ethyl levulinate; ultrastable Y-type zeolite; catalysis

(上接第 21 页)

## Damnification Mechanism of SiC Heating Elements Used in $\text{N}_2$ Atmosphere

LIU Xin-hong<sup>1</sup>, NIU Zhi-wang<sup>2</sup>, ZHOU Chao-jie<sup>1</sup>, WANG Da-jun<sup>2</sup>, FANG Yan-zhen<sup>2</sup>, LIU Kai<sup>2</sup>

(1. High Temperature Ceramics Institute, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China; 2. Boma Refractories Group, Xinxiang 453002, China)

**Abstract:** Phase composition and microstructure of SiC heating elements used in  $\text{N}_2$  atmosphere have been analyzed by XRD and SEM, and the damnification mechanism of SiC heating elements is discussed. The results show: there are many pores in unchanged part which provide channels for the corrosive gas leading to damnification, and the impurities Si,  $\text{K}_2\text{O}$  and FeSi would accelerate damnification during use; a protective film in the surface of SiC cannot form in  $\text{N}_2$  atmosphere due to low pressure of  $\text{O}_2$ , and the trace  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$  atmosphere reacts with SiC leading to structure loosing which increases oxidizing damage;  $\text{Al}(\text{g})$ ,  $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$  and  $\text{CO}(\text{g})$  from refractories containing Al, Si and C react with SiC to form  $\beta\text{-SiC}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , which leads to damage.

**Key words:** SiC heating elements;  $\text{N}_2$  atmosphere; damnification mechanism