

生物质直接醇解制备液体燃料的研究进展

孔鹏飞¹, 徐桂转², 常春^{1,3*}, 白净^{1,3}, 方书起^{1,3}, 李凯²

(1. 郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南农业大学机电工程学院, 河南 郑州 450002; 3. 生物质炼制技术与装备河南省工程实验室, 河南 郑州 450001)

摘要:综述了近年来生物质直接醇解制备液体燃料的技术进展, 指出了影响其发展的相关因素, 并对该领域的研究发展提出了建议, 认为我国应加强相关技术的研究与开发, 促进生物质的综合利用。

关键词:生物质; 生物炼制; 醇解; 一步法; 液体燃料

中图分类号: TQ352.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)09-0043-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.09.010

Advance in production of liquid fuels by direct conversion of biomass in alcohol medium

KONG Peng-fei¹, XU Gui-zhuan², CHANG Chun^{1,3*}, BAI Jing^{1,3}, FANG Shu-qi^{1,3}, LI Kai²

(1. School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China;

3. Engineering Laboratory of Henan Province for Biorefinery Technology and Equipment, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The development of producing liquid fuels by direct conversion of biomass in alcohol medium in recent years is presented. The related factors affecting this technology are pointed out. Some suggestions for its research development in the future are also proposed, including enhancing the research and development of the related technology and promoting the comprehensive utilization of biomass.

Key words: biomass; biorefinery; alcoholysis; one-pot; liquid fuels

能源的短缺和环境的挑战引发了人们对于改变能源结构及利用可再生能源的思考。在化石能源面临枯竭的未来的一个时期内, 最有潜力替代化石能源的就是生物质能。生物质能源是一种环保、经济的可再生能源, 是世界上仅次于煤、石油和天然气的第四大能源。

液态燃料是中国极为缺乏的能源品种。利用生物质直接醇解制备液体燃料将占有一席之地。但是, 当前的转化工艺限制了生物质转化为液体燃料的经济效益。为了推动生物质直接醇解制备液体燃料的发展, 还需要进一步在技术上改进。如何提高原料转化率, 减少反应过程副产物, 开发“绿色”、高效的新型催化体系以及生产工艺, 都将是生物炼制制备液体燃料的研究热点。本文中综述了近年来生物质直接醇解制备液体燃料的技术进展, 为相关领域的研究提供参考。

1 生物质利用方式

目前, 生物质的利用转化方式主要有生物质直燃、气化、液化和致密成型。利用这些现代高新技术

可以更高效地利用生物质资源, 将其转化为新能源和化学品。生物质液化因反应条件温和而具有工业应用潜力, 是生物质能高效利用的主要方式之一^[1]。而利用生物质液化制备液体燃料(生物燃油)更是目前备受关注的。生物质转化为燃料及燃料替代品如图1所示。根据研究, 醇类溶剂对生物质的液化效果较佳^[2-3]。生物质直接醇解法是直接用生物质加入醇解剂进行醇解, 也称为“一步法”。

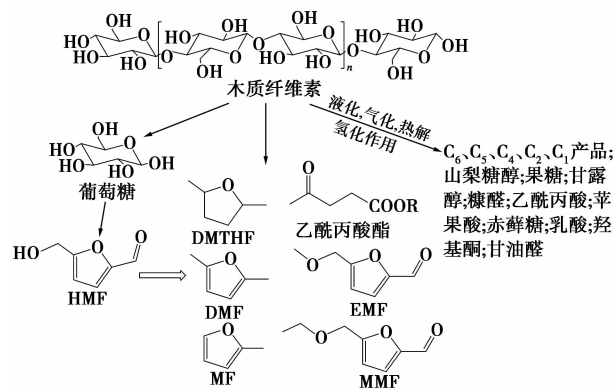


图1 燃料及燃料替代品

收稿日期: 2015-03-10; 修回日期: 2015-07-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(21176227, U1404519)

作者简介: 孔鹏飞(1988-), 女, 硕士生; 常春(1973-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为生物质能源化工, 通讯联系人, 0371-67780093, chunchang@zzu.edu.cn。

该方法因具有原料来源丰富、设备要求低、工艺过程简单等优点,很有发展前景。

生物质液体燃料主要有燃料乙醇、生物柴油、生物质油、生物丁醇、燃料甲醇 5 类。其中通过生物质直接醇解制备的液体燃料主要有乙酰丙酸酯类(乙酰丙酸甲酯、乙酰丙酸乙酯、乙酰丙酸丁酯)、呋喃类(甲氧基甲基糠醛、乙氧基甲基糠醛)等。

2 乙酰丙酸酯

乙酰丙酸酯(levulinate esters),又名戊酮酸酯、4-酮基戊酸酯或 4-氧代戊酸酯,其结构通式如图 2 所示。乙酰丙酸酯是一类具有芳香气味的无色透明或黄色液体,常见的主要包括乙酰丙酸甲酯、乙酰丙酸乙酯、乙酰丙酸丁酯等。易溶于乙醇、乙醚、氯仿等大多数有机溶剂,一些具体的物性参数参见表 1。除了广泛应用于香料、涂料、黏合剂、增塑剂和医药等行业外,它们的性质与生物柴油相似,可以作为柴油的混合燃料,添加后能有效改善燃烧清洁度,且具有无毒、高润滑性、闪点稳定性和低温流动性等优点^[4]。

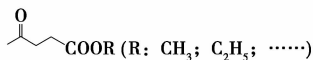


图 2 乙酰丙酸酯的结构通式

表 1 乙酰丙酸酯的物性参数

化合物名称	乙酰丙酸	乙酰丙酸	乙酰丙酸
	甲酯	乙酯	丁酯
CAS 号	624-45-3	539-88-8	2052-15-5
分子式	C ₆ H ₁₀ O ₃	C ₇ H ₁₂ O ₃	C ₉ H ₁₆ O ₃
分子质量	130.14	144.17	172.22
沸点/°C	196	206	238
熔点/°C	-24	-33	n/a
密度(25°C)/(g·mL ⁻¹)	1.051	1.016	0.974
折射率(20°C)	1.422	1.422	1.427
闪点/°C	66.9	90.6	91.0

木质纤维素醇解生成乙酰丙酸酯是一个复杂的、连续的多步串联反应。一般认为的反应机理如图 3 所示。在醇类体系中,纤维素在酸催化下加热首先水解生成烷基葡萄糖苷;在酸性条件下,烷基葡萄糖苷经加热进一步脱水生成烷氧基甲基糠醛;烷氧基甲基糠醛再进一步醚化生成乙酰丙酸酯。

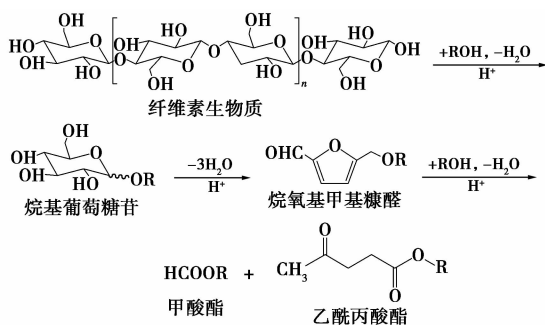


图 3 纤维素生物质直接酸催化醇解转化生成乙酰丙酸酯的反应过程机理

2.1 乙酰丙酸甲酯(methyl levulinate, ML)

超/近临界流体具有良好的渗透能力、传递特性及溶解能力可加快液化反应,便于产物分离。研究显示,近临界和超临界甲醇可用于碳水化合物生成 ML 的过程,但目前产物收率不高。Franck 等^[5]研究了多种固体酸催化剂在甲醇中直接催化转化纤维素生成 ML 的反应活性和选择性,发现在超临界条件(300°C/10 MPa)下当纤维素解聚后,用固体酸 C_sH_{3-x}PW₁₂O₄₀ 或 SO₄²⁻/ZrO₂ 催化可获得收率为 20% 左右的 ML。Wu 等^[6]以 0.02 mol/L H₂SO₄ 为催化剂在近邻界甲醇中催化纤维素,在反应温度为 190°C,反应时间为 2 h,ML 的收率达 55%。

Tominaga 学者曾提出,Lewis 酸和 Bronsted 酸的协同催化能明显提高纤维素转化成乙酰丙酸酯的选择性和收率。茅花等^[7]研究考察了 1,3-二甲基咪唑硫酸氢盐与各种铝盐的协同催化作用。发现铝盐及铝盐与咪唑的复合盐可以催化蔗糖生成 ML,尤其是在铝盐中加入 1,3-二甲基咪唑的硫酸氢盐时,可以明显地提高 ML 的收率,ML 的摩尔收率可以达到 70%。Liu 等^[8]在具有 B 酸位的 H₃PW₁₂O₄₀ 中引入 L 酸位,合成 Fe-HPW-1。该催化剂在 130°C、2 MPa 下催化果糖醇解,反应进行 2 h 后,果糖完全转化,ML 的收率达 73.7%;并且该催化剂循环使用 5 次后没有明显的活性损失。Zhou 等^[9]发现 Al₂(SO₄)₃ 在铝离子的水解及其在甲醇的醇解作用下能够提供 L 和 B 酸位。在该催化剂作用下,葡萄糖醇解生成 ML 的产率达 64%。该催化剂也可以催化果糖、甘露糖、蔗糖、纤维二糖、淀粉转化生成 ML。

催化剂的粒子大小、形貌和宏观结构对反应有很大的影响。Eric 等^[10]成功地通过一步沉淀法合成了具有介孔孔径的催化剂 SO₄²⁻/TiO₂-ZrO₂。微晶纤维素分子因为体积太大而不能进入催化剂孔

的正确性。“一步法”相比于“两步法”而言,具有工艺简单、节省时间与能源等优点。生物质糖制备 MMF、EMF 的路径如图 5 所示。

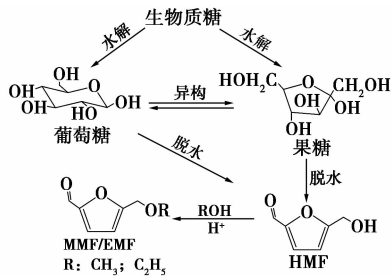


图 5 酸催化转化生物质糖生成 MMF/EMF 的反应路线

3.1 5-甲氧基甲基糠醛 (5-methoxymethylfurfural, MMF)

MMF 已被报道是合成一些高附加值化学品的平台化合物,而且它本身也可以作为一种燃料。

Bicker 等^[22]在亚临界和超临界的甲醇(240℃, 20 MPa)中用 10 mmol/L 的硫酸催化果糖脱水制备 5-羟甲基糠醛(HMF)。在该研究中,MMF 的选择性高达 79%。MMF 的选择性随着果糖浓度的升高而降低,但在较高果糖浓度下,MMF 的选择性仍然有 59%。Zhu 等^[23]在低沸点有机溶剂四氢呋喃和甲醇溶液中用酸性大孔树脂-15 催化果糖转化为呋喃衍生物。在 120℃下反应 2 h 后,HMF 和 MMF 的总产率达到 65%。当 THF 与甲醇的体积比为 5/5 时,MMF 的收率高达 47.0%。该树脂可以循环使用 11 次而无活性的损失。

3.2 5-乙氧基甲基糠醛 (5-ethoxymethylfurfural, EMF)

EMF 的能量密度高达 8.7 kWh/L,仅比汽油的能量密度(8.8 kWh/L)低 3%,与柴油的能量密度(9.7 kWh/L)接近,比生物燃料乙醇的能量密度(6.1 kWh/L)高 29%,是一种性能优良的柴油添加剂,被认为是一种有前景的生物燃料分子。

Liu 等^[24]用一种有机-无机杂化固体酸 [MIMBS]₃PW₁₂O₄₀ 催化果糖转化为 EMF,EMF 产率高达 90.5%。而以葡萄糖为反应底物时,却不能生成 EMF,而是生成了 EG。Yang 等^[25]研究了 H₃PW₁₂O₄₀ 催化转化果糖、蔗糖和菊糖为 EMF 的过程。以果糖为原料的 EMF 收率为 65%。并且,当加入 THF 为共溶剂时,产率提高到了 76%。同样,该催化剂也不能催化葡萄糖生成 EMF,而是生成了 EG。Liu 等^[26]用质量分数 40% MCM-41-HPW 催化果糖转

化为 EMF,EMF 产率为 42.9%。该固体酸催化剂属于分子筛负载型,其中磷钨酸负载量的多少对催化剂的影响很大。研究表明,磷钨酸的负载量为质量分数 40% 时,催化剂的活性最好。Ren 等^[27]用磷钨酸银催化果糖转化为 EMF 时,发现 Ag₁H₂PW 的催化活性最好,EMF 的产率达 69.5%。Ag₁H₂PW 与 HPW 相比,不溶于乙醇,反应体系为非均相,容易回收;与无机载体固载化 HPW 相比,比较容易合成,而且催化活性高。

Liu 等^[28]考察了 AlCl₃ 对不同碳水化合物果糖、菊糖、葡萄糖、蔗糖、纤维二糖和淀粉的催化作用,结果是,得到的 EMF 收率都不错。该研究得出,具有 Lewis 酸中心的 AlCl₃ 不仅具有异构的功能,而且也有一般 Bronsted 酸所具有的能够促进多糖水解的功能。Zhang 等^[29]合成磺酸修饰的磁性固体酸催化剂 Fe₃O₄@SiO₂-SO₃H。在该催化剂的作用下,果糖和菊糖转化生成 EMF 的产率分别高达 72.5% 和 63.3%。在外加磁场的作用下,该催化剂得以快速地分离。鉴于在以往的研究中,-SO₃H 功能化基团对于生物质糖醇解反应具有不错的效果,Li 等^[30]制备了一系列非均相催化剂磺化功能基聚合物,并用于果糖转化生成 EMF 的过程。其中,以 poly(VMPS)-PW 的催化效果最好,EMF 的产率达 72.8%。

4 展望

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。生物质直接醇解制备液体燃料是缓解能源危机的创新途径之一。如何实现高效、绿色的转化过程仍然存在着一定的困难。这就需要首先对于现有工艺进行优化,包括后续产物的分离提取技术等,真正实现化学工艺过程的“绿色化”发展。再者,高效催化体系的开发也是生物质炼制领域的关键。其中,非均相催化剂由于催化效率高、无污染、易回收等优点,将是今后发展的方向。此外,新型催化体系,如超临界反应体系、磺酸功能化催化剂及复合催化剂体系等在生物质直接醇解转化中得到更广泛的应用。在我国,生物质能源的研究起步较晚,而我国又是生物质资源十分丰富的国家,因此迫切需要加强该领域相关技术的研究与开发,尤其要重视生物质直接醇解制备液体燃料的进一步研究。生物质燃料有望在今后三五十年里成为最具开发潜力的、能够进行大规模产业化的替代能源。

参考文献

- [1] 田原宇, 乔英云. 生物质液化技术面临的挑战与技术选择[J]. 中外能源, 2014, 19(2): 19-24.
- [2] George W Huber, Sara Iborra, Avelino Corma. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering [J]. Chem Rev, 2006, 106: 4044-098.
- [3] El-barbary M Hassan, Nadia Shukry. Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues [J]. Industrial Crops and Products, 2008, 27(1): 33-38.
- [4] Hem Joshi, Bryan R Moser, Joe Toler, *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.
- [5] Franck Rataoul, Nadine Essayem. Cellulose reactivity in supercritical methanol in the presence of solid acid catalysts: Direct synthesis of methyl-levulinate [J]. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(2): 799-805.
- [6] Wu Xiaoyu, Fu Jie, Lu Xiuyang. One-pot preparation of methyl levulinate from catalytic alcoholysis of cellulose in near-critical methanol [J]. Carbohydrate Research, 2012, 358: 37-39.
- [7] 茅花, 黄和. 离子液体-铝盐催化蔗糖制乙酰丙酸甲酯 [J]. 化工进展, 2012, 31(8): 1816-1819.
- [8] Liu Yan, Liu Chunling, Wu Haizhen, *et al.* An efficient catalyst for the conversion of fructose into methyl levulinate [J]. Catal Lett, 2013, 143(12): 1346-1353.
- [9] Zhou Lipeng, Zou Haojie, Nan Jiayu, *et al.* Conversion of carbohydrate biomass to methyl levulinate with $Al_2(SO_4)_3$ as a simple, cheap and efficient catalyst [J]. Catalysis Communications, 2014, 50: 13-16.
- [10] Eric C Njagi, Homer C Genuino, Chung-Hao Kuo. High-yield selective conversion of carbohydrates to methyl levulinate using mesoporous sulfated titania-based catalysts [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 202: 68-72.
- [11] Shunmugavel Saravanamurugan, Olivier Nguyen Van Buu, Anders Riisager. Conversion of mono- and disaccharides to ethyl levulinate and ethyl pyranoside with sulfonic acid-functionalized ionic liquids [J]. Chem Sus Chem, 2011, 4: 723-726.
- [12] Shunmugavel Saravanamurugan, Anders Riisager. Solid acid catalysed formation of ethyl levulinate and ethyl glucopyranoside from mono- and disaccharides [J]. Catalysis Communications, 2012, 17: 71-75.
- [13] 刘娣, 林鹿, 彭林才. 固体酸 SO_4^{2-}/ZrO_2 催化蔗糖制备乙酰丙酸乙酯 [J]. 现代化工, 2011, 31(7): 45-49.
- [14] Chang Chun, Xu Guizhuan, Jiang Xiaoxian. Production of ethyl levulinate by direct conversion of wheat straw in ethanol media [J]. Bioresource Technology, 2012, 121: 93-99.
- [15] Gabriel Morales, Amin Osatiashtiani, Blanca Herna'ndez, *et al.* Conformal sulfated zirconia monolayer catalysts for the one-pot synthesis of ethyl levulinate from glucose [J]. Chem Commun, 2014, 50: 11742-11745.
- [16] Chang Chun, Xu Guizhuan, Zhu Weina, *et al.* One-pot production of a liquid biofuel candidate—ethyl levulinate from glucose and furfural residues using a combination of extremely low sulfuric acid and zeolite USY [J]. Fuel, 2015, 140: 365-370.
- [17] Janssen A, Muether M, Pischinger S. Potential of cellulose-derived biofuels for soot free diesel combustion [J]. SAE Int J Fuels Lubr, 2010, 3(1): 70-84.
- [18] 刘娣, 林鹿. 多相催化葡萄糖转化合成生物质基乙酰丙酸丁酯 [J]. 现代化工, 2012, 32(12): 53-56.
- [19] 刘娣, 林鹿, 曾珊珊, 等. 固体酸 SO_4^{2-}/SnO_2 催化转化葡萄糖制备乙酰丙酸丁酯 [J]. 林产化学与工业, 2013, 33(2): 66-70.
- [20] Yukako Hishikawa, Mami Yamaguchi, Satoshi Kubo, *et al.* Direct preparation of butyl levulinate by a single solvolysis process of cellulose [J]. Wood Science, 2013, 59(2): 179-182.
- [21] Maria J Climent, Avelino Corma, Sara Iborra. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels [J]. Green Chemistry, 2014, 16: 516-547.
- [22] Bicker M M, Kaiser D, Ott L, *et al.* Dehydration of D-fructose to hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical fluids [J]. The Journal of Supercritical fluids, 2005, 36(2): 118-126.
- [23] Zhu Hong, Cao Quan, Li Chunhu, *et al.* Acidic resin-catalysed conversion of fructose into furan derivatives in low boiling point solvents [J]. Carbohydrate Research, 2011, 346(13): 2016-2018.
- [24] Liu Bing, Zhang Zehui, Deng Kejian. Efficient one-pot synthesis of 5-(ethoxymethyl) furfural from fructose catalyzed by a novel solid catalyst [J]. Industry & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(47): 15331-15336.
- [25] Yang Yu, Mahdi M Abu-Omar, Hu Changwei. Heteropolyacid catalyzed conversion of fructose, sucrose, and inulin to 5-ethoxymethylfurfural, a liquid biofuel candidate [J]. Applied Energy, 2012, 99: 80-84.
- [26] Liu Anqiu, Zhang Zehui, Fang Zhongfeng, *et al.* Synthesis of 5-ethoxymethylfurfural from 5-hydroxymethylfurfural and fructose in ethanol catalyzed by MCM-41 supported phosphotungstic acid [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(4): 1977-1984.
- [27] Ren Yongshen, Liu Bing, Zhang Zehui. Silver-exchanged heteropolyacid catalyst (Ag_5H_2PW): An efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of 5-ethoxymethylfurfural from 5-hydroxymethylfurfural and fructose [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21: 1127-1131.
- [28] Liu Bing, Zhang Zehui, Huang Kecheng, *et al.* Efficient conversion of carbohydrates into 5-ethoxymethylfurfural in ethanol catalyzed by $AlCl_3$ [J]. Fuel, 2013, 113: 625-631.
- [29] Zhang Zehui, Wang Yimei, Fang Zhongfeng, *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.
- [30] Li Hu, Zhang Qiuyun, Yang Song. Catalytic cascade dehydration-etherification of fructose into 5-ethoxymethylfurfural with SO_3H -functionalized Polymers [J]. Chemical Engineering, 2014, 2014: 481627. ■