

微晶纤维素复合溶剂醇解制备 乙酰丙酸甲酯的研究

贺小亮, 蒋剑春*, 冯君锋, 司展

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏南京210042)

摘要:以微晶纤维素为原料, 甘油-甲醇复合溶剂为液化剂, 研究了不同催化剂、反应温度、催化剂用量、反应时间、甘油/甲醇质量比对微晶纤维素液化及乙酰丙酸甲酯得率的影响。实验的较佳工艺条件为: 硫酸为催化剂, 液化温度为200℃, 硫酸用量为0.25 g, 反应时间为30 min, 甘油/甲醇质量比为10/50, 该条件下液化转化率为93.7%, 乙酰丙酸甲酯得率为25.05%。对液化产物进行GC-MS分析结果表明, 反应温度为180℃时, 液化产物中含有大量未反应的甘油和部分甲基糖苷; 200℃时绝大部分甘油已反应, 且此温度条件下乙酰丙酸甲酯的含量最高, 达到26.838%; 在220℃和240℃时, 甘油完全反应, 液化产物更加复杂。

关键词:微晶纤维素; 复合溶剂; 醇解; 乙酰丙酸甲酯

中图分类号: TQ35; TK6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)07-0089-05

Conversion of microcrystalline cellulose into methyl levulinate in mixed solvents

HE Xiao-liang, JIANG Jian-chun*, FENG Jun-feng, SI Zhan

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization, Key and Open Lab. of Forest Chemical Engineering, SFA, Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China)

Abstract: By using microcrystalline cellulose as raw material, mixed solvent of glycerin and methanol as liquid agent, the effects of different catalyst, reaction temperature, catalyst dosage, residence time and mass ratio of glycerin to methanol on microcrystalline cellulose liquefaction conversion and methyl levulinate (MLA) yield are studied. The optimal conditions are as follows: sulfuric acid as catalyst, 200℃ of reaction temperature, 0.25 g of sulfuric acid dosage, 30 minutes of residence time, 10/50 of mass ratio of glycerin to methanol. The liquefaction conversion rate and MLA yield are 93.7% and 25.05%, respectively. It means that cellulose can be effectively liquefied and produce methyl levulinate. The gas chromatograph-mass spectrometer is used for analyzing the liquefaction products components. The analysis results of GC-MS on liquid show that when the reaction temperature is 180℃, there are a large amount unreacted glycerin and some methyl glucoside in the liquid product. When the temperature is 200℃, most of glycerins are reacted and the content of MLA can reach 26.838% in the product. At 220℃ and 240℃, all of the glycerins are converted to other products, which makes the liquefaction products more complicated.

Key words: microcrystalline cellulose; mixed solvnt; alcoholysis; methyl levulinate

乙酰丙酸酯是一类重要的绿色平台化合物, 由于其具有较好的反应活性, 可以通过水解、酯交换、加成、取代、缩合、氧化还原等反应衍生出一系列化学品, 也可以直接用作燃料添加剂、调味剂、增塑剂等。由生物质制备乙酰丙酸酯的方法主要有酯化法和醇解法。其中生物质直接醇解法制取乙酰丙酸酯, 由于所有反应在一个反应器中完成, 生产工艺简单, 越来越受到研究人员的关注^[1-3]。目前, 生物质直接醇解制备乙酰丙酸甲酯的研究主要集中在催化剂的选择上面, 溶剂一般都为相应的醇, 但是存在液固比高、催化剂用量高等问题^[4-6]。笔者以纤维类

生物质主要成分纤维素为研究对象, 以甘油与甲醇的复合溶剂作为液化剂制备乙酰丙酸甲酯, 考察了催化剂、反应温度、催化剂用量、甘油/甲醇质量比、反应时间对微晶纤维素液化及乙酰丙酸甲酯得率的影响, 并对液化产物进行了GC-MS分析。

1 试验

1.1 材料与仪器

1.1.1 实验材料

微晶纤维素购自国药试剂公司, 其元素及工业分析如表1所示; 甲醇、正辛醇、甘油、对甲苯磺酸、

收稿日期: 2014-02-20

基金项目: 林业公益性行业科研专项经费项目(201204801)

作者简介: 贺小亮(1989-), 男, 硕士生, 从事生物质液化方面的研究, hexl2011@126.com; 蒋剑春(1955-), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质能源与炭材料的研究开发工作, 通讯联系人, bio-energy@163.com。

磷钨酸、盐酸、草酸等均为分析纯;浓硫酸(质量分数为 98%)、乙酰丙酸甲酯(质量分数 >99%)。

表 1 微晶纤维素的元素及工业分析

元素分析/%			工业分析/%		
碳	氢	氧	挥发分	灰分	固定碳
42.51	7.14	48.71	91.3	0.06	12.6

1.1.2 主要仪器设备

0.25L 高压磁力反应釜(大连自控设备厂生产);PE-2400 型元素分析仪(美国 PE 公司生产);7890A 型气相色谱仪(美国 Agilent 公司生产);7890A/5975C 型 GC-MS 联用仪(美国 Agilent 公司生产)。

1.2 实验方法

称取微晶纤维素 10 g,加入到反应釜中,并加入一定量的催化剂和液化剂,拧紧反应釜,开搅拌器,加热。待温度升高到所需温度时停止加热并开始计时。反应结束后迅速冷却至室温,排空气体,打开反应釜,移出反应产物。将剩余产物进行减压抽滤,得到的固相用丙酮冲洗,洗涤液并入滤液,旋转蒸发溶剂和水得到液化产物。将不溶于丙酮的组分在 105℃ 条件下干燥得到残渣,称质量。液化转化率与乙酰丙酸甲酯得率为:

$$C = (1 - m_1/m) \times 100\%$$

$$m_2 = (2.06543x - 0.02107) \times m_3$$

$$Y = (m_2/m) \times 100\%$$

式中: C 为转化率,%; Y 为乙酰丙酸甲酯得率,%;

m_1 为绝干残渣质量, g; m 为加入微晶纤维素质量, g; m_2 为乙酰丙酸甲酯质量, g; m_3 为分析样品中加入正辛醇的质量, g; x 为峰面积比。

1.3 分析表征方法

微晶纤维素的工业分析采用 GB/T 212—2008 进行测定;采用气相色谱仪进行定量分析测定液化产物中乙酰丙酸甲酯的含量,以正辛醇为内标物,得到的乙酰丙酸甲酯气相色谱标准曲线如图 1 所示。

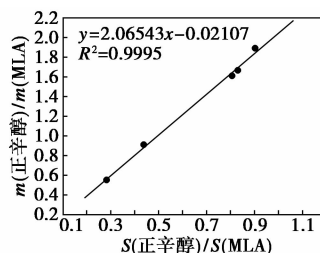


图 1 乙酰丙酸甲酯的标准曲线

2 结果与分析

2.1 影响微晶纤维素液化转化率及乙酰丙酸甲酯得率的因素

2.1.1 催化剂种类的影响

催化剂对微晶纤维素转化率及乙酰丙酸甲酯得率的影响如图 2 所示。从图 2 可以看到,硫酸、甲苯磺酸以及磷钨酸对液化的催化效果较好,转化率分别达到 91.4%、90.6% 和 83.9%,但是相同用量的盐酸及草酸催化下转化率只有 11.1% 和 9.5%,低于没有催化剂条件下的 11.3%。乙酰丙酸甲酯的

(上接第 88 页)

参考文献

- [1] Nkosi B, Coville N J, Hutchings G J. Reactivation of a supported gold catalyst for acetylene hydrochlorination[J]. J Chem Soc, Chem Commun, 1988, (1): 71-72.
- [2] Hutchings G J. Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts[J]. J Catal, 1985, (96): 292-295.
- [3] Marco C, Albert F C, Clare H, et al. Hydrochlorination of acetylene using a supported gold catalyst: A study of the reaction mechanism[J]. J Catal, 2007, 250: 231-239.
- [4] Nkosi B, Coville N J, Hutchings G J, et al. Hydrochlorination of acetylene using gold catalysts: A study of catalyst deactivation[J]. J Catal, 1991(128): 366-370.
- [5] Marco C, Albert F C, Gary A. Hydrochlorination of acetylene using supported bimetallic Au-based catalysts[J]. J Catal, 2008, 257(1): 190-198.

- [6] Mitchenko S A, Khomutov E V, Shubinet A A, et al. Catalytic hydrochlorination of acetylene by gaseous HCl on the surface of mechanically preactivated $K_2Pt_2Cl_6$ salt[J]. J Mol Catal A: Chem, 2004, 212: 345-352.
- [7] 邓国才, 吴本湘, 李同树, 等. 乙炔法合成氯乙烯固相非汞催化剂的研制[J]. 聚氯乙烯, 1994, (6): 5-9.
- [8] 李伟, 韩冲, 王寰, 等. 一种用于乙炔法合成氯乙烯的无汞催化剂制备方法: 中国, CN 102259007A[P]. 2011-11-30.
- [9] 王声洁, 沈本贤, 赵基刚, 等. 乙炔氯化 PdCl₂/C 催化剂失活原因分析[J]. 石油化工, 2009, 38(3): 249-253.
- [10] 王芳超, 高管俊, 胡瑞生, 等. 炭载体对乙炔氯化反应金催化剂催化性能的影响[J]. 化工进展, 2010, (12): 75-79.
- [11] Zhang Haiyang, Dai Bin. Hydrochlorination of acetylene to vinyl chloride monomer over bimetallic Au-La/SAC catalysts[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2012, 18: 49-54.
- [12] Tsybina E N, Gel'bshtein A I, Arest-Yakubovich A A, et al. The kinetics of the vapor-phase hydration of acetylene on phosphoric acid on carbon as a catalyst[J]. Zh Fiz Khim, 1958, 32: 856-863. ■

得率也是在硫酸和甲苯磺酸催化下较高,得率分别为23.51%和23.28%,磷钨酸催化时得率为15.92%,而盐酸和无催化剂时仅为0.61%和0.29%,草酸催化剂基本上可以忽略。这说明硫酸和甲苯磺酸能够有效催化微晶纤维素的液化及制取乙酰丙酸甲酯,考虑到硫酸是实验室常用的便宜试剂,因而选择硫酸作为催化剂。

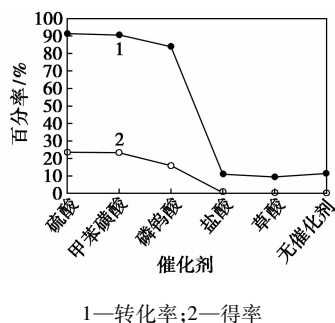


图2 催化剂对纤维素液化转化率及乙酰丙酸甲酯得率的影响

2.1.2 反应温度的影响

反应温度对微晶纤维素液化转化率及乙酰丙酸甲酯得率的影响如图3所示。从图3中可以看到,随着温度的升高,转化率呈现出先升高再降低的趋势。在180℃时,转化率仅为49.3%,而温度升高到200℃时转化率大幅提高到91.4%,纤维素在180~200℃内大量分解液化,且液化分解温度比热失重分解温度大大降低;当温度继续升高时,转化率开始下降,220℃时下降到74.3%,240℃时转化率仅为59.9%。这是因为在温度较高的条件下,液化产物之间发生缩聚等反应,生成一些不溶性大分子^[7]。温度对于乙酰丙酸甲酯得率的影响也呈现出先升高后降低的趋势。在反应温度为180℃时,乙酰丙酸甲酯的得率仅为10.88%;而当温度升高到200℃时,得率提高到23.51%;再升高温度到220~240℃时,乙酰丙酸甲酯的得率有所降低,分别为22.35%和18.86%。因而温度选择200℃最佳。

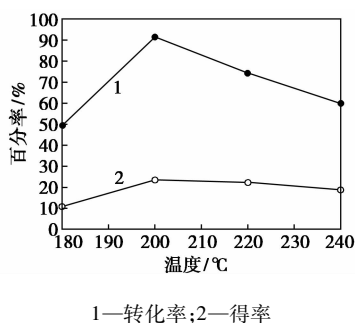


图3 反应温度对纤维素液化转化率及乙酰丙酸甲酯得率的影响

2.1.3 催化剂质量的影响

催化剂质量对微晶纤维素液化转化率及乙酰丙酸甲酯得率的影响如图4所示。从图4中可以看出,硫酸质量对液化转化率的影响为先升后降。未用催化剂时,液化转化率只有11.3%;当催化剂用质量为0.25g时,转化率提高到91.4%,这说明硫酸对微晶纤维素的液化催化效果非常明显;继续提高硫酸用量到0.5g时,转化率为90.4%,较0.25g时稍微下降了1%;而当硫酸质量为1g时,转化率出现下降,为82.2%。硫酸质量对乙酰丙酸甲酯得率的影响在用量较少时很明显。当不用催化剂时,得率仅为0.29%;而硫酸质量为0.25g时达到了23.51%;但当硫酸质量增加到0.5g时增加很少,仅增加0.67%;继续提高到1g,得率反而下降到21.80%。这说明硫酸质量不是越多越好,酸的质量越大会催化溶剂相互反应,如甲醇间脱水生产气体二甲醚,甲醇损耗增多^[8],还会催化其他副反应的发生,使得液化转化率及乙酰丙酸甲酯得率下降,而且硫酸质量越多对反应釜的腐蚀作用越大,因而硫酸的质量选择0.25g为佳。

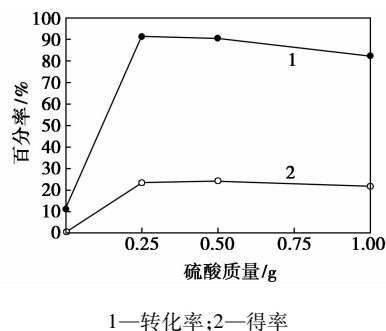


图4 硫酸质量对纤维素液化转化率及乙酰丙酸甲酯得率的影响

2.1.4 反应时间的影响

反应时间对微晶纤维素液化转化率及乙酰丙酸甲酯得率的影响如图5所示。从图5中可以看到,随着液化时间的延长,转化率先上升后下降。液化时间为10min时,转化率为90.2%,液化时间延长到30min时,转化率为91.4%;反应时间为50、90min和150min时,液化转化率分别降到89.6%、85.8%和83.3%,这说明较短的液化时间有利于液化,时间延长会使得液化产物中的各种活性基团缩合或聚合,生成不溶性大分子,增加了残渣率,降低液化转化率^[9]。反应时间对乙酰丙酸甲酯得率的影响呈现较为平缓的上升趋势,液化时间为10min时得率为21.21%;30min时得率升高到

23.51%, 延长时间到 50、90 min 和 150 min 时, 得率分别为 24.85%、23.93% 和 24.94%。考虑到微晶纤维素液化转化率及能耗, 反应时间选择为 30 min。

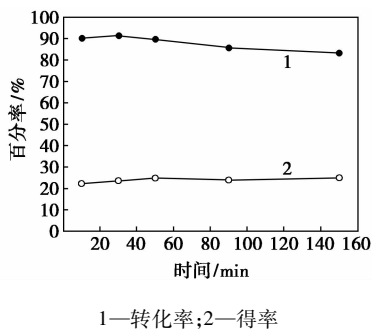


图 5 反应时间对纤维素液化转化率及乙酰丙酸甲酯得率的影响

2.1.5 溶剂质量比的影响

甘油与甲醇的质量比对微晶纤维素液化转化率及乙酰丙酸甲酯得率的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看到, 当未添加甘油时, 液化率仅为 52.9%, 乙酰丙酸甲酯的得率为 18.97%; 当甘油/甲醇质量比为 10/50 时, 转化率大幅提高, 达到 93.7%, 同时乙酰丙酸甲酯的得率提高到 25.05%; 继续增大甘油的比例, 发现随着甘油量的增加, 液化转化率明显下降, 乙酰丙酸甲酯的得率也有所下降, 在甘油与甲醇的质量比为 20/40、30/30 和 40/20 时的转化率分别为 91.4%、79.3% 和 48.7%, 乙酰丙酸甲酯的得率分别为 23.51%、20.12% 和 12.34%。说明甘油的添加能明显促进纤维素液化反应, 但随着甘油质量的增多, 转化率和乙酰丙酸甲酯得率开始下降, 因而甘油与甲醇的质量比为 10/50 时最佳。

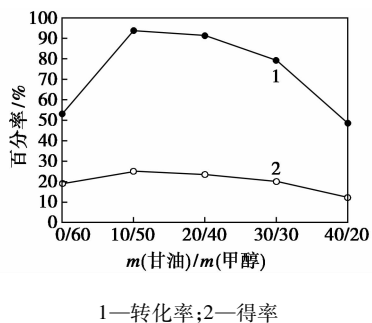


图 6 甘油甲醇质量比对纤维素液化转化率及乙酰丙酸甲酯得率的影响

2.2 温度对产物组成的影响

各温度条件下液化产物中有机物组分及其 GC 质量分数如表 2 所示。从表 2 中可以看到, 液化产物非常复杂, 不同的液化温度对液化产物的组成及质量分数有很大的影响, 温度越高产物越复杂。

表 2 液化产物中有机物组分及其 GC 质量分数

序号	化合物	GC 质量分数/%			
		180℃	200℃	220℃	240℃
1	甲酸甲酯	—	0.083	—	0.242
2	丙醛	—	—	0.350	3.196
3	3-甲氧基丙醛	—	—	0.304	0.768
4	2-甲氧基丙酸甲酯	—	—	—	0.389
5	1,3-二甲氧基异丙醇	0.126	2.301	5.482	6.711
6	1,1,3-三甲氧基丙烷	0.132	—	2.393	1.788
7	1,2,3-三甲氧基丙烷	—	0.416	2.538	—
8	1,2,4-丁三醇	—	4.071	10.065	11.243
9	3-甲氧基-1,2-丙二醇	6.810	15.966	2.143	5.464
10	三丙二醇单甲醚	—	—	—	2.462
11	2-甲氧基四氢呋喃	—	—	15.310	—
12	丁二酸单甲酯	—	—	—	3.179
13	2,2-二甲基-1,3 二氧戊环-4-甲醇	1.568	0.513	—	1.769
14	(甲氧基甲基)环氧乙烷	2.536	—	4.561	1.756
15	1,1-二甲氧基-2-丙酮	—	—	—	0.892
16	乙酰丙酸甲酯	9.096	26.838	20.713	21.071
17	丁二酸二甲酯	—	0.287	0.354	0.583
18	乙酰丙酸	—	0.958	1.572	4.648
19	甘油	56.339	5.639	—	—
20	双甘油	0.125	12.523	—	—
21	羟基丁二酸二甲酯	—	—	0.733	—
22	3-羟基-4-甲基戊酸乙酯	—	—	1.422	2.031
23	3,3-二乙氧基丙酸乙酯	—	—	—	1.414
24	2-甲基丁酸戊酯	—	—	1.439	—
25	4-丙氧基-2-丁酮	—	—	—	2.056
26	1-(2-羟基-5-甲基苯基)-乙酮	—	—	1.872	2.339
27	1,3,4-三甲氧基-2-丁醇	—	—	—	2.413
28	2,3-二氢-4-苯基	—	—	1.433	—
29	3-羟基癸酸甲酯	—	0.992	—	—
30	(环戊-3-烯-2-酮基)乙酸甲酯	—	0.397	1.516	1.816
31	丁酸丁酯	—	—	—	0.475
32	4-甲氧基-6-甲基-2H-吡喃-2-酮	—	—	1.310	2.171
33	2-甲基丙酸甲酯	—	—	1.361	2.243
34	1-甲基环己醇	—	—	0.375	0.507

续表

序号	化合物	GC 质量分数/%			
		180℃	200℃	220℃	240℃
35	琥珀酸庚基四氢糠基酯	—	1.807	—	—
36	2,5-二氢-2,5-二甲氧基呋喃	4.955	2.691	—	4.47
37	2-乙基丁酸异丁酯	—	4.803	—	—
38	3-甲氧基-1,6-己二醇	—	—	1.866	—
39	DL-甘油醛二甲醚	—	—	—	1.430
40	羟基丁二酸	—	—	—	1.870
41	D-(+)-阿拉伯醇五甲醚	—	—	1.580	—
42	2-乙基丁酸丁酯	—	3.484	1.390	—
43	乙酰丙酸丁酯	6.983	13.108	2.426	4.260
44	2-乙基丁酸壬酯	—	1.120	—	—
45	己酸-4-甲基戊酯	—	—	4.135	—
46	己酸-2-甲氧基乙酯	—	—	1.646	—
47	己酸-3-戊酯	0.781	2.140	—	—
48	乙酰丙酸-2-甲基丙酯	1.293	—	0.846	—
49	α -D-甲基吡喃甘露糖苷	6.386	—	—	—
50	β -D-甲基吡喃葡萄糖苷	1.151	—	—	—
51	α -D-甲基吡喃半乳糖苷	1.234	—	—	—
52	3-甲基-5-氧代-2-四氢呋喃 羧酸	—	0.598	—	—

在 180℃ 时,产物中含有 56.399% 的甘油,这说明 180℃ 时甘油反应较少,主要是与甲醇反应生成 3-甲氧基-1,2-丙二醇等。在 180℃ 时还检测到了其他温度条件下未检测到的甲基糖苷,这说明甲基糖苷是液化的中间产物,是纤维素在甲醇和酸的作用下降解得到的,温度再升高后反应生成了其他的一些物质,如乙酰丙酸及其酯、丁二酸及其酯等。

200℃ 时甘油的含量由 180℃ 时的 56.399% 大幅下降到 5.639%,同时检测到了溶剂间的缩合产物增多,如双甘油为 12.523%,3-甲氧基-1,2-丙二醇与 1,3-二甲氧基异丙醇等质量分数也增加较多,这说明甘油在这个温度阶段在硫酸的作用下发生醇羟基之间脱水缩合反应。在 200℃ 时乙酰丙酸甲酯的质量分数在 4 个温度条件下是最高的,质量分数达到 26.838%,还含有最多的乙酰丙酸丁酯(13.108%),这说明在 200℃ 时最有利于乙酰丙酸酯的生成。

微晶纤维素在 220 ~ 240℃ 时液化产物组成较

前 2 个温度条件下更加复杂,这是因为温度升高使得生成的含有活性基团的产物反应活性增加,发生裂解、缩聚、酯化等一系列的反应,生成的产物又可能相互之间发生反应,使得产物变得更加复杂,乙酰丙酸甲酯的质量分数也有所降低。

3 结论

(1) 通过单因素试验分析了催化剂种类、反应温度、催化剂用量、液化剂质量比、反应时间对微晶纤维素液化转化率及乙酰丙酸甲酯得率的影响,得出了较佳的反应条件:以硫酸为催化剂,液化温度为 200℃,硫酸质量为 0.25 g,甘油/甲醇质量比为 10/50,反应时间为 30 min,该条件下微晶纤维素的转化率达到 93.7%,乙酰丙酸甲酯得率为 25.05%。

(2) 对不同温度条件下得到的液化产物进行 GC-MS 分析,结果表明反应温度越高,产物越复杂。180℃ 时液化产物中含有大量未反应的甘油和部分甲基糖苷;200℃ 时绝大部分甘油已反应,且此温度条件下乙酰丙酸甲酯的质量分数最高,达到 26.838%;在 220℃ 和 240℃ 时,甘油完全反应,液化产物更加复杂。

参考文献

- [1] 孙培勤,李博,常春. 固体酸催化生物质制备乙酰丙酸酯的研究进展[J]. 化工新型材料,2012,40(6):9-18.
- [2] 赵耿,林鹿,孙勇. 生物质制备乙酰丙酸酯研究进展[J]. 林产化学与工业,2011,31(6):107-111.
- [3] 彭英才. 生物质甲醇中直接降解制取乙酰丙酸甲酯的研究[D]. 广州:华南理工大学,2012.
- [4] Peng Lincai, Lin Lu, Li Hui, et al. Conversion of carbohydrates biomass into levulinic esters using heterogeneous catalysts[J]. Applied Energy, 2011, 88(12):4590-4596.
- [5] Franck R, Nadine E. Cellulose reactivity in supercritical methanol in the presence of solid acid catalysts: Direct synthesis of methyllevulinate[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2011, 50:799-805.
- [6] 茅花,黄利. 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.
- [7] Liu H M, Feng B, Sun R C. Acid-chlorite pretreatment and Liquefaction of cornstalk in hot-compressed water for bio-oil production[J]. Agric Food Chem, 2011, 59(19):10524-10531.
- [8] 彭英才,林鹿,李辉. 生物质转化合成新能源化学品乙酰丙酸酯[J]. 化学进展,2012,24(5):801-809.
- [9] 杨中志,蒋剑春,徐俊明,等. 木屑复合溶剂液化及液化油的组分分离试验研究[J]. 可再生能源,2012,30(10):84-88. ■