

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.09.037

机械力催化玉米秸秆醇解合成乙酰丙酸乙酯工艺研究

肖卫华 吕雪 侯涛 陈雪礼 赵广路 刘欢
(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 利用农作物秸秆醇解合成乙酰丙酸酯近年来受到广泛关注,但秸秆的难降解结构制约了秸秆的醇解利用。机械球磨是一种新兴的机械预处理方式,机械力作用可以有效破坏生物质致密结构,提高生物质化学反应性能。以玉米秸秆为对象,首先研究了球磨工艺对乙酰丙酸乙酯及其中间产物和副产物的影响,考察了催化剂类型、催化剂浸渍球磨、球磨时间、球磨介质填充率和球料体积比等因素;球磨显著提高了乙酰丙酸乙酯的产率。在相同 H^+ 浓度的条件下,催化剂酸性越强催化效果越好;球磨时间对乙酰丙酸乙酯的影响最大,介质填充率和球料体积比对乙酰丙酸乙酯产率的影响不显著;以乙酰丙酸乙酯产率为指标优化出的球磨工艺为:不添加催化剂球磨,球磨时间为 60 min、介质填充率为 35%、球料体积比为 2。在此球磨条件下,乙酰丙酸乙酯的摩尔产率由 20.08% 提高到 33.34%,基于纤维素的醇解产物总产率由 73.18% 提高到 83.03%。

关键词: 玉米秸秆; 乙酰丙酸乙酯; 机械力催化; 球磨; 醇解

中图分类号: X712; S216.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2017)09-0295-08

Production Technology of Ethyl Levulinate from Corn Stover with Mechanical Grinding

XIAO Weihua LÜ Xue HOU Tao CHEN Xueli ZHAO Guanglu LIU Huan
(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: Alcoholysis liquefaction synthesis of levulinate esters from crop residues has attracted extensive attentions in recent years. However, the natural dense structures of biomass have become a key obstacle to the efficient use of straw for levulinate production. Ball milling is a new way of mechanical pretreatment which can effectively damage the recalcitrance of biomass and promote the availability in conversion and utilization. Ball milling can increase the production of ethyl levulinate significantly. Sulfuric acid, phosphoric acid, p-toluene sulfonic acid, $Al_2(SO_4)_3$ have been applied for the conversion of biomass to ethyl levulinate. The results showed that the stronger the acidity of the catalyst was, the better the catalytic effect was under the same H^+ concentration. Sulfuric acid was found to be highly active compared with other three catalysts under identical reaction conditions. And the acidity strength in sequence was sulfuric acid, p-toluene sulfonic acid, $Al_2(SO_4)_3$ and phosphoric acid. The milling time had the most obvious effect on the yield of ethyl levulinate. Elevated miling time can contribute to the enhancement of reaction rate and conversion efficiency. However, the effect of filling rate and volume ratio of the spheroids on the yield of ethyl levulinate was not significant. Furthermore, based on the yield of ethyl levulinate, the optimal ball milling process was as follows: non-catalyst ball milling, 60 min of the milling time, 35% of the filling rate, 2 of the volume ratio of spheroids, under this ball-milled condition, the yield of ethyl levulinate was increased from 20.08% (unmilled sample) to 33.34% (milled sample). The research result can provide some references for the production of ethyl levulinate from mechano-catalysis grinding of biomass.

Key words: corn stover; ethyl levulinate; mechano-catalysis; ball milling; alcoholysis

引言

农作物秸秆是自然界中储量巨大的可再生生物

质资源,随着不可再生资源的大量消耗,可再生资源的转化利用成为全球关注的焦点^[1]。我国是农业大国,每年各类秸秆资源产量巨大,其中玉米秸秆的

产量最大,根据国家统计局最新公布数据,以草谷比为 2 计算^[2],2015 年我国玉米秸秆产量为 44 926.4 万 t。生物质秸秆和乙醇在催化剂作用下醇解得到的主要产物乙酰丙酸乙酯是一种重要能源化合物,不仅可以直接添加到生物柴油中对燃料进行改性和提质,还能作为合成其他液体燃料的前体化合物。此外,乙酰丙酸酯分子中存在不饱和羰基,具有高的反应活性,可以衍生出众多有工业价值的化学品,且与乙酰丙酸甲酯、乙酰丙酸丁酯相比,乙酰丙酸乙酯表现出更加优越的性能^[3-5]。除此之外,醇解后得到的糠醛、左旋葡萄糖酮、乙基葡萄糖苷等产物也是重要的平台化合物,利用生物质资源制备新型平台化合物具有十分广阔的前景^[6-9]。但由于生物质的难降解结构,目前生物质的直接醇解液化大都需要高温高压和高酸浓度,严苛的条件和较高的生产成本严重制约了其规模化生产^[10-12]。所以亟待寻找合适的预处理方式去降低生物质醇解条件,从而降低生产成本,高效转化利用木质纤维原料。

机械力预处理是一种绿色环保的预处理技术,其作用后可诱发机械力化学催化现象。PETERS 等^[13]将机械力化学催化定义为“物质受机械力的作用而发生化学变化或者物理化学变化的现象”。机械力对打破木质纤维的致密结构有着良好效果,从而为生物质的后续转化利用即产业化发展提供保障,球磨则是机械力预处理的一种最常见的方式。近年来球磨技术已逐渐用于木质纤维原料的研究^[14-18],且都得到了理想的效果。球磨后的玉米秸秆液化率大大提高,且反应时间大大缩短;相比对木质纤维原料直接进行球磨,通过添加不同的催化剂对木质纤维原料进行辅助球磨,在较短时间内就可得到较高产率的水溶性成分,其主要物质为单糖和低聚糖,催化剂的添加极大促进了木质纤维原料的解聚程度,为后续转化利用创造了极好的条件。

基于以上所述,本文通过对玉米秸秆进行球磨,并对比分析催化剂类型、催化剂浸渍球磨以及球磨参数对玉米秸秆醇解产物的影响,以期为生物质的 高效开发利用提供新的理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 试验材料

玉米秸秆,采自云南省罗平县。玉米秸秆取回后在空旷通风处自然风干,再经过粗粉、细粉粉碎过 1 mm 筛孔,105℃干燥 48 h,最后密封于自封袋中室温(20℃)避光保存,为粗粉玉米秸秆。

其主要成分纤维素、半纤维素、木质素采用文献[19]的方法测定,灰分测定采用文献[20]方法测定,其主要成分纤维素质量分数为 33.20%,半纤维素质量分数为 21.23%,木质素质量分数为 22.84%,灰分质量分数为 6.84%。

无水乙醇、硫酸、对甲苯磺酸、磷酸和硫酸铝均为分析纯,购于北京蓝弋化工产品有限责任公司;标准品乙酰丙酸甲酯、乙酰丙酸乙酯和左旋葡萄糖酮购于上海梯希爱化成工业有限公司,标准品葡萄糖、乙基葡萄糖苷、5-乙氧基甲基糠醛和糠醛购于 Sigma 公司。

1.1.2 试验仪器

RT-34 型静音研磨粉碎机(中国台湾弘荃机械有限公司);CJM-SY-B 型高能纳米冲击磨(秦皇岛市太极环纳米制品有限公司);ETHOS UP 型微波消解/提取系统(意大利 Milestone 公司);GC-2014C 型气相色谱仪(日本 SHIMADZU 公司);e2695 型液相色谱仪(美国 WATERS 公司);Milli-Q 型超纯水系统(美国 MILLIPORE 公司);Adventurer 型电子精密天平(奥豪斯国际贸易(上海)有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备

用 RT-34 型静音研磨粉碎机粉碎过 1 mm 筛的粗粉玉米秸秆定义为“BM0”。

球磨样品用 CJM-SY-B 型纳米冲击磨对玉米秸秆粗粉样品进行球磨,球磨过程中用循环冷却水保持罐体温度在 30℃ 以下,用氧化锆球作为磨介质,在氧化锆罐体中进行粉碎,具体操作如下:

催化剂浸渍球磨:将一定质量的硫酸、对甲苯磺酸、磷酸和硫酸铝(添加量均换算为等物质的量 H^+ , H^+ 与秸秆摩尔质量比为 2 mmol/g)溶于去离子水,充分混匀,然后加入 BM0 玉米秸秆,液料比为 5 mL/g,充分搅拌,得到混合悬浮液,再将其置于干燥箱 50℃ 干燥 48 h,得到催化剂浸渍的玉米秸秆^[21]。催化剂浸渍的玉米秸秆在球磨时间 60 min、填充率 30%、球料体积比 3 的条件下进行球磨,得到催化剂浸渍的球磨玉米秸秆,定义为“催化剂浸渍 + BM60”。

无催化剂球磨:将粗粉的玉米秸秆按球磨时间 60 min、填充率 30%、球料体积比 3 的条件直接球磨。

不同球磨时间样品:选定球磨介质填充率为 35%、球料体积比为 2,球磨粉碎时间分别为 10、30、60、90、120、240、480 min 进行试验。不同球磨时间玉米秸秆分别定义为 BM10、BM30、BM60、BM90、

BM120、BM240、BM480。

不同球磨填充率样品:选定粉碎时间为 60 min、球料体积比为 2,填充率分别为 15%、20%、25%、30%、35%、40% 和 45% 进行试验。

不同球磨球料体积比样品:选定粉碎时间为 60 min、填充率为 40%,球料体积比分别为 1.5、2.0、2.5 和 3.0 进行试验。

1.2.2 玉米秸秆醇解试验

醇解条件为温度 170℃,液料比 20 mL/g,硫酸质量分数 1.0%(硫酸与乙醇质量比 1:100),即 H⁺ 浓度为 0.16 mol/L,其余 3 种催化剂添加量按阳离子价态换算成等物质的量 H⁺ 添加,对于催化剂浸渍球磨的样品,若样品中的催化剂不足,需要再另行添加,反应时间 30 min。

称取 1 g 玉米秸秆于聚四氟反应罐中,并准确记录质量,再加入 20 g 无水乙醇和所需量的催化剂。安装好反应罐后,设定微波加热程序:2 min 升温到预定 170℃,保温 30 min。微波升温阶段功率 800 W,保持阶段功率 600 W。反应结束后,将罐体置于冰水浴冷却,温度降至 15℃ 左右打开罐体,将样品全部转移至已经称量过的样品瓶,并将罐体残留用乙醇清洗干净一并转移至样品瓶,4℃ 保存待测。

1.2.3 醇解产物分析方法

(1) 气相色谱分析

气相色谱用来定量分析乙酰丙酸甲酯(Methyl levulinate, ML)、乙酰丙酸乙酯(Ethyl levulinate, EL)和左旋葡萄糖酮(Levogluconone, LGO)。

色谱柱,DB-5 型(30 m×0.250 mm,0.25 μm),氢火焰离子化检测器(FID);升温程序:初始温度 50℃,保持 2 min,以 6℃/min 升至 180℃,保持 3 min;再以 10℃/min 升至 250℃,保持 8 min;进样口温度 220℃;检测器温度 250℃,进样量为 1 μL,载气为氮气。外标法定量分析产物。乙酰丙酸甲酯、乙酰丙酸乙酯和左旋葡萄糖酮摩尔产率的计算公式分别为

$$Y_{ML} = \frac{m_1 M_4}{M_1 m_0 \times 0.3320} \times 100\% \tag{1}$$

$$Y_{EL} = \frac{m_2 M_4}{M_2 m_0 \times 0.3320} \times 100\% \tag{2}$$

$$Y_{LGO} = \frac{m_3 M_4}{M_3 m_0 \times 0.3320} \times 100\% \tag{3}$$

式中 m_0 ——醇解添加的玉米秸秆质量,g
 m_1 ——样品中乙酰丙酸甲酯的质量,g
 m_2 ——样品中乙酰丙酸乙酯的质量,g
 m_3 ——样品中左旋葡萄糖酮的质量,g

M_1 ——乙酰丙酸甲酯摩尔质量,取 130.14 g/mol

M_2 ——乙酰丙酸乙酯摩尔质量,取 144.17 g/mol

M_3 ——左旋葡萄糖酮摩尔质量,取 126.11 g/mol

M_4 ——脱水葡萄糖摩尔质量,取 162.05 g/mol

(2) 液相色谱分析

液相色谱用来定量分析糠醛(Furfural, Fur)、葡萄糖(Glucose, Glu)、乙基葡萄糖苷(Ethyl glucoside, EDGP)和 5-乙氧基甲基糠醛(5-Ethoxymethyl furfural, EMF)。

色谱柱,Benson BP-800H⁺ 型(300 mm×7.8 mm),示差检测器;柱温为 55℃;流动相为 0.005 mol/L 的硫酸水溶液;流速为 0.6 mL/min;进样量为 20 μL。外标法定量分析产物。葡萄糖、乙基葡萄糖苷、5-乙氧基甲基糠醛和糠醛摩尔产率的计算公式分别为

$$Y_{Glu} = \frac{m_5 M_9}{M_5 m_0 \times 0.3320} \times 100\% \tag{4}$$

$$Y_{EDGP} = \frac{m_6 M_9}{M_6 m_0 \times 0.3320} \times 100\% \tag{5}$$

$$Y_{EMF} = \frac{m_7 M_9}{M_7 m_0 \times 0.3320} \times 100\% \tag{6}$$

$$Y_{Fur} = \frac{m_8 M_9}{M_8 m_0 \times 0.2123} \times 100\% \tag{7}$$

式中 m_5 ——样品中葡萄糖质量,g
 m_6 ——样品中乙基葡萄糖苷质量,g
 m_7 ——样品中 5-乙氧基甲基糠醛质量,g
 m_8 ——样品中糠醛质量,g
 M_5 ——葡萄糖摩尔质量,取 180.16 g/mol
 M_6 ——乙基葡萄糖苷摩尔质量,取 208.21 g/mol
 M_7 ——5-乙氧基甲基糠醛摩尔质量,取 154.16 g/mol
 M_8 ——糠醛摩尔质量,取 96.08 g/mol
 M_9 ——脱水木糖或阿拉伯糖摩尔质量,取 132.13 g/mol

2 结果与讨论

玉米秸秆在该反应体系中可能的反应途径如图 1 所示。

如图 1 所示,玉米秸秆中的纤维素先降解为葡萄糖,进而生成乙基葡萄糖苷,或直接与乙醇发生反应生成乙基葡萄糖苷;乙基葡萄糖苷进一步脱水生成 5-乙氧基甲基糠醛;5-乙氧基甲基糠醛再生成乙酰丙酸乙酯,同时会脱去一个甲酸,甲酸在硫酸作用下以自身作为氢供体,发生歧化反应,一部分被还原成甲醇,一部分被氧化成二氧化碳,葡萄糖和甲醇的反应途径与乙醇类似,最终生成乙酰丙酸甲酯,在液

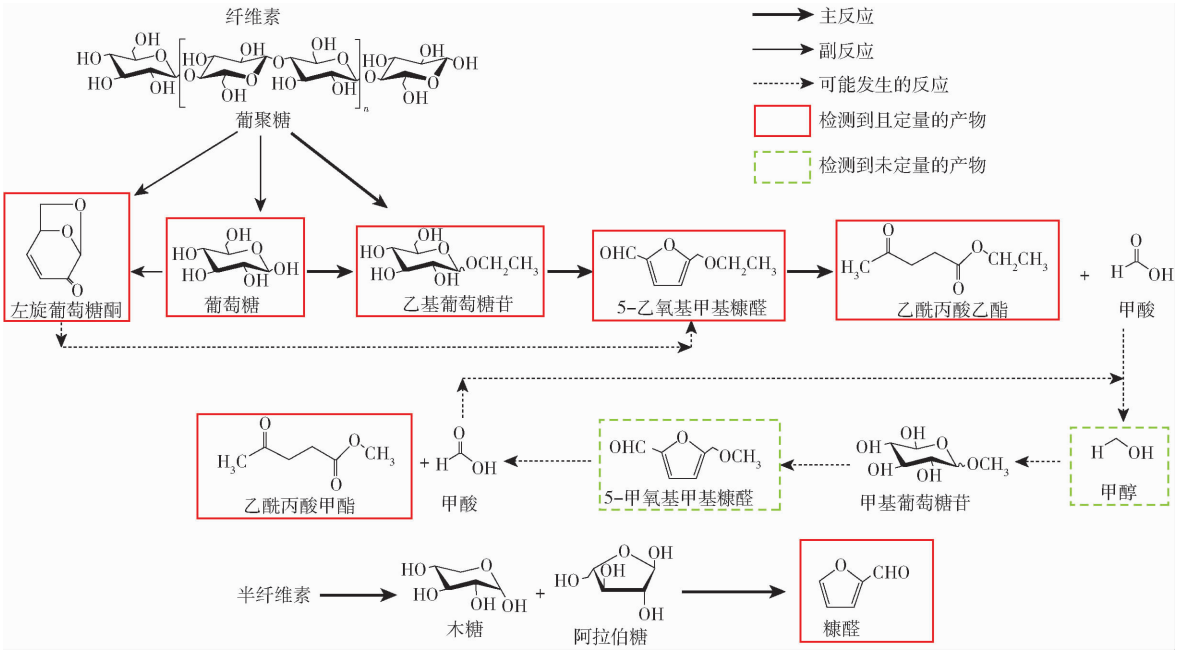


图 1 玉米秸秆在乙醇-硫酸体系中可能的反应路径

Fig. 1 Proposed reaction pathway for sulfuric acid-catalyzed conversion of corn stover in ethanol medium

相色谱和气相色谱中分别检测到甲醇和 5-乙氧基甲基糠醛的存在也从侧面得到证实;在纤维素到葡萄糖的降解过程中,部分纤维素在酸性条件下脱水生成左旋葡萄糖酮,左旋葡萄糖酮也可能进一步生成 5-乙氧基甲基糠醛,进而转化成乙酰丙酸乙酯^[22-25];糠醛则是半纤维素水解成五碳糖后进一步脱水环化形成的^[26];木质素也有部分降解,但木质素的降解产物尚未检测。

2.1 不同催化剂浸渍球磨对玉米秸秆醇解产物的影响

催化剂浸渍球磨对玉米秸秆醇解产物产率的影响如图 2 和表 1 所示。

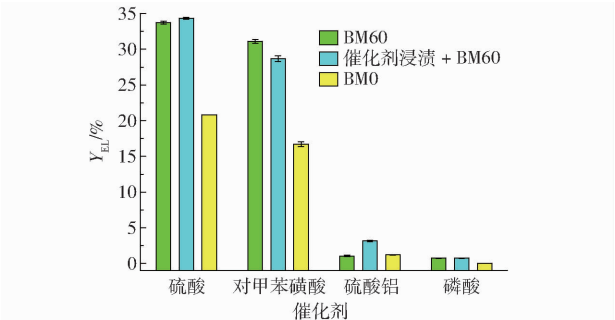


图 2 催化剂浸渍球磨及催化剂类型对乙酰丙酸乙酯产率的影响

Fig. 2 Effect of ball milling with catalyst impregnated and catalyst types on production of ethyl levulinate

由图 2 和表 1 可知,从催化剂之间的对比来看,在相同 H^+ 浓度的条件下,催化剂种类对乙酰丙酸乙酯产率影响很大,本研究所选择的 4 种催化剂中,硫酸催化玉米秸秆制备乙酰丙酸乙酯产率最高,其

次为对甲苯磺酸,硫酸铝次之,磷酸催化产率最低。4 种催化剂中,硫酸酸性最强,也最有利于纤维素的解聚及乙酰丙酸乙酯的生成,且硫酸最便宜易得,对很多反应都有较好的催化作用,也是目前为止使用最广泛的酸性催化剂;对甲苯磺酸对于催化该反应也有较好的效果,此前 AMARASEKARA 等^[27]曾报道用对甲苯磺酸与硫酸对比在水相条件下催化玉米秸秆制备还原糖,发现在相同 H^+ 浓度条件下对甲苯磺酸产生的总还原糖较硫酸要高,对甲苯磺酸较硫酸更高的催化活性可能是其与生物质之间的相互作用和在水相中的疏水性芳基所致;硫酸铝作为一种具有布朗斯特酸和路易斯酸双酸性的催化剂,其催化碳水化合物制备乙酰丙酸酯的报道很多,如 ZHOU 等^[28]以硫酸铝为催化剂,在甲醇介质中催化葡萄糖转化生成乙酰丙酸甲酯,其产率最高可达 64%;PENG 等^[29]以超低硫酸为催化剂,加入硫酸铝能够促进葡萄糖转化,得到较高的乙酰丙酸甲酯产率,抑制腐殖质和甲醚的生成;但目前还没有利用硫酸铝直接催化木质纤维原料醇解的相关报道,可能是由于其酸性比较弱而难以有效催化木质纤维原料的解聚,该研究中得到的结果也证实了这一点;4 种催化剂中,与硫酸和对甲苯磺酸相比,磷酸的酸性最弱,与硫酸铝相比,磷酸只有布朗斯特酸性,而硫酸铝具有双酸性,所以磷酸做催化剂乙酰丙酸乙酯产率最低。基于纤维素计算的产物总产率与乙酰丙酸乙酯呈现出相同的规律,如用硫酸做催化剂时,其总产率由未球磨的 73.18% 提高到 83.03%。

表 1 催化剂浸渍球磨及催化剂类型对醇解产物产率的影响

Tab. 1 Effect of catalyst impregnated ball milling and catalyst types on yield of alcoholysis products										%
催化剂	球磨方式	基于纤维素							基于半纤维素	
		EL	ML	LGO	Glu	EDGP	EMF	总产率	Fur	
硫酸	BM60	33.75 ± 0.21 ^b	2.33 ± 0.06 ^a	7.64 ± 0.46 ^a	4.51 ± 0.02 ^a	29.41 ± 0.07 ^b	5.97 ± 0.22 ^a	83.61	27.47 ± 0.32 ^a	
	催化剂浸渍 + BM60	34.32 ± 0.13 ^b	2.22 ± 0.02 ^a	7.74 ± 0.15 ^a	4.45 ± 0.00 ^a	28.28 ± 0.21 ^a	6.02 ± 0.26 ^a	83.03	28.48 ± 0.09 ^a	
	BM0	20.81 ± 0.02 ^a	2.25 ± 0.06 ^a	8.01 ± 0.41 ^a	4.93 ± 0.08 ^b	31.19 ± 0.25 ^c	5.99 ± 0.04 ^a	73.18	29.35 ± 1.01 ^a	
对甲苯磺酸	BM60	31.11 ± 0.25 ^b	3.41 ± 0.25 ^a	11.63 ± 0.40 ^a	3.28 ± 0.12 ^a	29.99 ± 0.27 ^a	6.45 ± 0.07 ^a	85.87	23.29 ± 0.06 ^a	
	催化剂浸渍 + BM60	28.69 ± 0.41 ^b	4.13 ± 0.16 ^b	13.15 ± 0.23 ^b	3.75 ± 0.01 ^b	31.97 ± 0.54 ^b	6.24 ± 0.01 ^a	87.93	23.84 ± 0.16 ^a	
	BM0	16.70 ± 0.36 ^a	3.19 ± 0.17 ^a	11.46 ± 0.09 ^a	3.98 ± 0.10 ^b	33.74 ± 0.09 ^c	6.17 ± 0.16 ^a	75.24	24.17 ± 0.57 ^a	
磷酸	BM60	0.71 ± 0.01 ^b	–	0.81 ± 0.05 ^a	–	2.53 ± 0.11 ^a	–	4.05	2.89 ± 0.15 ^a	
	催化剂浸渍 + BM60	0.74 ± 0.01 ^b	–	0.83 ± 0.00 ^a	–	2.58 ± 0.09 ^a	–	4.15	3.15 ± 0.20 ^a	
	BM0	–	–	1.02 ± 0.03 ^b	–	2.62 ± 0.01 ^a	–	3.64	2.72 ± 0.12 ^a	
硫酸铝	BM60	1.05 ± 0.09 ^a	–	2.04 ± 0.05 ^c	2.47 ± 0.36 ^a	14.73 ± 1.97 ^c	2.06 ± 0.31 ^a	22.35	5.23 ± 0.54 ^a	
	催化剂浸渍 + BM60	3.17 ± 0.10 ^b	1.28 ^b	3.81 ± 0.23 ^b	3.53 ± 0.08 ^b	31.27 ± 0.63 ^b	5.50 ± 0.15 ^b	48.56	24.14 ± 0.02 ^b	
	BM0	1.21 ± 0.03 ^a	–	1.31 ± 0.18 ^a	1.64 ± 0.09 ^a	6.96 ± 1.51 ^a	1.71 ± 0.06 ^a	12.83	5.63 ± 0.99 ^a	

注:表格中数值为量测试验平均值 ± 标准差,用 Duncan 法进行多重比较,相同催化剂对应的同列标有不同小写字母者表示组间差异显著 ($P < 0.05$)。

硫酸、对甲苯磺酸和磷酸 3 种催化剂由于能溶于液化剂乙醇,为均相催化剂,无催化剂球磨和催化剂浸渍球磨对乙酰丙酸乙酯产率没有显著影响,这与文献[17, 30]报道有差异,其原因为:其一,文献中所报道的球磨方式与本研究采用的球磨方式有所不同。现有文献在相关领域的研究所采用的都是小型的行星式球磨机,容量小,一般为50 ~ 200 mL,可少量样品批量进出,在球磨完成后用后续反应使用的溶剂将球磨罐体及球磨介质上粘有的样品和催化剂全部洗净,整个过程基本没有催化剂的损失,而本研究所使用的球磨机为半工厂化的较大型球磨机,罐体容量为 2 L,不可能做到全进全出,而只能是大批量制样,再单独进行醇解反应,但这样做就会有一些催化剂在球磨过程中粘到罐体及球磨介质氧化锆球上损失,使得在醇解反应中实际参与反应的催化剂减少;其二,对于催化剂浸渍球磨的样品,在催化剂浸渍的过程中需要有溶剂(水)干燥的一步,而在溶剂干燥的过程中硫酸、磷酸等液体催化剂也会随着水分的蒸发而损失,DONG 等^[31]在对硫酸浸渍干燥后的样品进行酸碱滴定发现,大约 11% 的硫酸随着溶剂的蒸发而损失;其三,反应类型不一样,对于制备烷基糖苷的反应,反应所需要的能量较低,在较低温度下就能发生,这样的情况下催化剂浸渍球磨的秸秆在球磨过程中就能发生部分反应,且该部分反应极大地促进了下一步的反应,而对于需要更高能量由乙基葡萄糖苷向乙酰丙酸乙酯转化的后续反应,催化剂浸渍球磨的玉米秸秆在球磨过程中发生的反应便可以忽略不计。

硫酸铝不溶于液化剂乙醇,为非均相催化剂,浸渍球磨样品的乙酰丙酸乙酯产率明显高于无催化剂

球磨样品,其原因是:硫酸铝不溶于乙醇,在该反应中硫酸铝是一个非均相的状态,该体系中催化剂与反应底物之间的接触程度决定了反应的效果,在硫酸铝催化该反应的时候,对于硫酸铝浸渍球磨的样品,由于球磨过程中样品和硫酸铝的充分混合与接触,一部分硫酸铝已经渗透到玉米秸秆的内部,故在进行醇解反应的时候乙酰丙酸乙酯产率较高,而无催化剂球磨的样品硫酸铝都是在醇解的时候才加入,反应过程中底物与催化剂的接触不充分,故进行醇解反应时乙酰丙酸乙酯产率较低,在这种情况下,球磨过程中损失的催化剂的作用相对不明显,对于乙基葡萄糖苷和糠醛的产率影响尤为重要。

除了乙酰丙酸乙酯,4 种催化剂对 6 种中间产物或是副产物的影响也各不相同。对于副产物乙酰丙酸甲酯,产率最高的催化剂是对甲苯磺酸,其次为硫酸,磷酸催化时未检测到乙酰丙酸甲酯,硫酸铝催化时也仅浸渍球磨的样品检测到少量乙酰丙酸甲酯的生成;对于副产物左旋葡萄糖酮,选择性最高的催化剂为对甲苯磺酸,其次为硫酸,磷酸和硫酸铝催化时都只有少量左旋葡萄糖酮生成;对于中间产物葡萄糖和 5-乙氧基甲基糠醛,除了磷酸催化时未检测到,其余 3 种催化剂都产生了少量的葡萄糖和 5-乙氧基甲基糠醛;该反应过程中积累最多的中间产物是乙基葡萄糖苷,硫酸和对甲苯磺酸催化时都检测到 30% 左右的产率,磷酸催化时则较少,硫酸铝催化时,无催化剂球磨和未经球磨都产生较少乙基葡萄糖苷,催化剂浸渍球磨则产生大量乙基葡萄糖苷,同样与催化剂和底物的接触程度有关。

2.2 球磨时间对玉米秸秆醇解产物的影响

球磨时间对玉米秸秆醇解产物摩尔产率的影响

如图 3 所示。

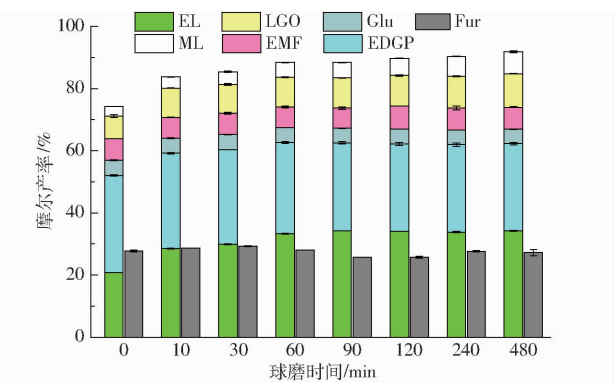


图 3 球磨时间对玉米秸秆醇解产物的影响
Fig. 3 Effect of milling time on production of alcohololysis products of corn stover

从图 3 可看出,经过球磨的玉米秸秆,乙酰丙酸乙酯产率明显提高,并随着球磨时间的延长逐渐增加,但在球磨 60 min 后增加幅度变低。未经球磨的玉米秸秆乙酰丙酸乙酯产率为 20.08%,而球磨 60 min 样品乙酰丙酸乙酯产率增加到 33.34%,但随着球磨时间延长至 480 min,乙酰丙酸乙酯产率却仅增加至 34.27%。其主要原因是随着球磨时间的增加,球磨强度加强,在一定球磨时间内玉米秸秆粒径逐渐减小,同时使玉米秸秆中的纤维素、半纤维素和木质素发生部分解聚,在醇解反应过程中增加了活性位点,从而使得乙酰丙酸乙酯产率随球磨时间的延长逐渐增加。但在球磨 60 min 后,即使延长球磨时间,乙酰丙酸乙酯产率也没有显著增加,其原因是在该醇解条件下,对于球磨时间在 60 min 以上的玉米秸秆,决定乙酰丙酸乙酯产率的主导因素是醇解条件(醇解温度、醇解时间和醇解硫酸浓度等)而非球磨条件。

乙酰丙酸甲酯和左旋葡萄糖酮的产率都随着球磨时间的延长持续增加,这可能是因为随着球磨强度的增加,纤维素解聚程度不断加深,使得大量的乙酰丙酸乙酯生成的同时产生更多的甲酸,甲酸被还原成甲醇并与底物反应最终生成乙酰丙酸甲酯。而左旋葡萄糖酮的生成则是由于部分纤维素向着左旋葡聚糖的方向反应,最终产生左旋葡萄糖酮;中间产物葡萄糖和 5-乙氧基甲基糠醛则没有显著性差异,原因是这 2 种中间产物在该反应体系中产生之后能迅速进一步转化,没有大量积累;中间产物乙基葡萄糖苷则随着球磨时间的延长呈轻微下降的趋势,因为球磨强度越大,纤维素解聚程度越大,在相同时间内产生的乙基葡萄糖苷越多,而乙基葡萄糖苷在该反应体系下容易进行下一步反应,生成乙酰丙酸乙酯的速率越快,消耗乙基葡萄糖苷的速率就越快,故其产率随球磨时间延长轻微下降。基于课题组之前

的研究以及 PENG 等^[29]指出,在反应第一步即纤维素转化成乙基葡萄糖苷这一过程,较容易发生,可在较低温度下进行,但生成乙酰丙酸乙酯产率较低,可通过提高反应温度,使乙基葡萄糖苷发生转化,乙酰丙酸乙酯产率随之增加,即可通过提高反应温度来增加乙酰丙酸乙酯产率,但提高反应温度会引起过多的副反应,另外也可通过增加催化剂浓度来提高乙酰丙酸乙酯产率,但对环境会造成污染,球磨的意义在于经过球磨后的原料可在较低反应温度和使用较少的催化剂条件下增加乙酰丙酸乙酯产率,故使反应能在较温和的条件下进行。

对于半纤维素的降解产物糠醛,其产率没有规律性变化,其原因是半纤维素在秸秆的 3 组分中最容易降解,即使未经球磨的玉米秸秆样品也能产生 27% 左右的糠醛,该产率在该醇解条件下可能已经达到反应平衡,所以球磨程度对糠醛产率影响不大。

球磨能耗是一个巨大的成本投入,在达到理想的产物产率的同时应尽可能缩短球磨时间,故球磨时间为 60 min 利于实际生产。

2.3 球磨介质填充率对玉米秸秆醇解产物的影响

球磨介质填充率对玉米秸秆醇解产物摩尔产率的影响如图 4 所示。

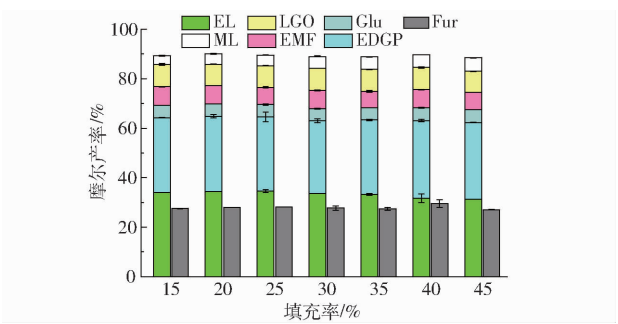


图 4 球磨介质填充率对玉米秸秆醇解产物的影响
Fig. 4 Effect of ball filling rate on production of alcohololysis products of corn stover

从图 4 可知,总体上球磨介质填充率对玉米秸秆醇解产物产率的影响不大,随着填充率从 15% 增加到 45%,乙酰丙酸乙酯的产率先增加后减小,但整体上差异不大。在较低的填充率情况下,球磨介质和秸秆在罐体中的运动空间较大,磨球与秸秆之间的相互作用次数减少,降低了球磨的效率;而当填充率过大时,球磨介质和秸秆几乎将罐体空间占满,球磨介质和秸秆在罐体中的运动受到限制,磨球对秸秆的冲击和研磨作用都减弱,使得球磨效率下降,而且罐体空间过小也不利于秸秆在球磨过程中散热,使得磨球和秸秆发热严重;在固定球料体积比的情况下,更大的填充率意味着能产出更多的球磨玉米秸秆,故该因素优选填充率为 35%。

乙酰丙酸甲酯的产率随着球磨介质填充率的增大逐渐增加,其余产物左旋葡萄糖酮、葡萄糖、乙基葡萄糖苷、5-乙氧基甲基糠醛以及半纤维素降解产物糠醛均没有显著性的变化。

2.4 球磨球料体积比对玉米秸秆醇解产物的影响

球磨球料体积比对玉米秸秆醇解产物摩尔产率的影响如图 5 所示。

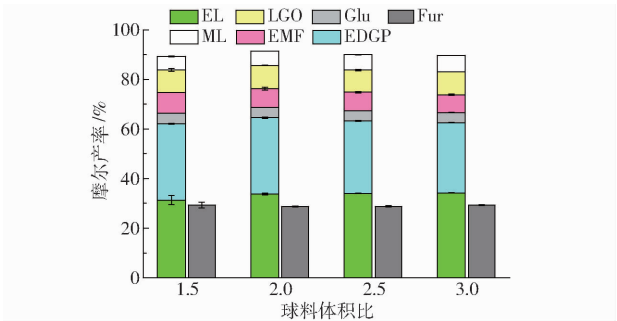


图 5 球磨球料体积比对玉米秸秆醇解产物的影响

Fig.5 Effect of ball ratio on yield of alcoholysis products of corn stover

由图 5 可知,随着球料体积比由 1.5 增加到 3.0,乙酰丙酸乙酯的产率逐渐增加,但球料体积比大于 2 时,乙酰丙酸乙酯产率的变化不显著。在球磨介质一定的条件下,球料体积比减小,物料增多,球磨效率会增加,但若物料太多则会充满整个罐体

空间,球磨介质和物料都没有运动空间,球和物料之间的研磨和碰撞力度减小,从而降低球磨效果。球料体积比对于其他醇解产物的产率都没有明显的影响。故球料体积比优选为 2。

3 结论

(1)球磨后玉米秸秆醇解产物产率明显增高。本研究所选的 4 种催化剂中,在相同 H^+ 浓度条件下催化剂酸性越强,玉米秸秆醇解产物产率越高,硫酸、对甲苯磺酸、硫酸铝和磷酸的催化效果依次降低。

(2)对于均相催化剂硫酸、对甲苯磺酸和磷酸,在醇解催化剂用量一致的情况下,催化剂浸渍球磨与无催化剂球磨对醇解产物的产率没有显著影响;对于非均相催化剂硫酸铝,相比无催化剂球磨,催化剂浸渍球磨对醇解产物的产率有明显的促进作用。

(3)球磨参数中,球磨时间对醇解产物的产率影响最大,填充率和球料体积比的影响较小。综合考虑工艺和能耗成本得出球磨预处理的最佳球磨工艺,即:以硫酸为催化剂,采用直接球磨的方式,球磨时间为 60 min,介质填充率为 35%,球料体积比为 2。在此球磨条件下,乙酰丙酸乙酯的摩尔产率由未球磨的 20.08% 提高到 33.34%,基于纤维素的醇解产物总产率由未球磨的 73.18% 提高到 83.03%。

参 考 文 献

1 HAYES D J. An examination of biorefining processes, catalysts and challenges[J]. Catalysis Today, 2009, 145(1-2): 138-151.

2 毕于运. 秸秆资源评价与利用研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2010.

BI Y Y. Study on straw resource evaluation and utilization in China[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Science, 2010. (in Chinese)

3 WINDOM B C, LOVESTREAD T M, MASCAL M, et al. Advanced distillation curve analysis on ethyl levulinate as a diesel fuel oxygenate and a hybrid biodiesel fuel[J]. Energy and Fuels, 2011, 25(4): 1878-1890.

4 GUERBUEZ E I, ALONSO D M, BOND J Q, et al. Reactive extraction of levulinic esters and conversion to gamma-valerolactone for production of liquid fuels[J]. Chemsuschem, 2011, 4(3): 357-361.

5 AHMAD E, ALAM M I, PANT K K, et al. Catalytic and mechanistic insights into the production of ethyl levulinate from biorenewable feedstocks[J]. Green Chemistry, 2016, 18(18): 4804-4823.

6 张智博,董长青,叶小宁,等. 利用固体磷酸催化热解纤维素制备左旋葡萄糖酮[J]. 化工学报, 2014, 65(3): 912-920.

ZHANG Z B, DONG C Q, YE X N, et al. Preparation of levoglucosenone by catalytic pyrolysis of cellulose over solid phosphoric acid[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2014, 65(3): 912-920. (in Chinese)

7 涂茂兵,魏东芝. 乙基葡萄糖苷的催化合成与分离[J]. 过程工程学报, 2001, 1(2): 162-166.

TU M B, WEI D Z. Catalytic synthesis and separation of ethyl-glucoside[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2001, 1(2): 162-166. (in Chinese)

8 张璐鑫,于宏兵. 糠醛生产工艺及制备方法研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(2): 425-432.

ZHANG L X, YU H B. Research progress in the production and synthesis of furfural [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(2): 425-432. (in Chinese)

9 WANG P, YU H, ZHAN S, et al. Catalytic hydrolysis of lignocellulosic biomass into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(5): 4179-4183.

10 DELIDOVICH I, LEONHARD K, PALKOVITS R. Cellulose and hemicellulose valorisation: an integrated challenge of catalysis and reaction engineering[J]. Energy and Environmental Science, 2014, 7(9): 2803-2830.

11 CHANG C, XU G, JIANG X. Production of ethyl levulinate by direct conversion of wheat straw in ethanol media[J]. Bioresource Technology, 2012, 121(10): 93-99.

- 12 RATABOUL F, ESSAYEM N. Cellulose reactivity in supercritical methanol in the presence of solid acid catalysts; direct synthesis of methyl-levulinate[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(2): 799–805.
- 13 PETERS K, PAJAKOFF S. Mechanochemische farbreaktionen[J]. *Mikrochimica ACTA*, 1962, 50(1–2): 314–320.
- 14 HICK S M, GRIEBEL C, RESTREPO D T, et al. Mechanocatalysis for biomass-derived chemicals and fuels[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(3): 468–474.
- 15 MEINE N, RINALDI R, SCHÜTH F. Solvent-free catalytic depolymerization of cellulose to water-soluble oligosaccharides[J]. *Chemsuschem*, 2012, 5(8): 1449–1454.
- 16 CARRASQUILLO-FLORES R, KÄLDSTRÖM M, SCHÜTH F, et al. Mechanocatalytic depolymerization of dry (Ligno)cellulose as an entry process for high-yield production of furfurals[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(5): 993–997.
- 17 KAELDSTROEM M, MEINE N, FARSES C, et al. Deciphering ‘water-soluble lignocellulose’ obtained by mechanocatalysis; new insights into the chemical processes leading to deep depolymerization [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(12): 4994.
- 18 刘欢, 顾邢伟, 王雪, 等. 玉米秸秆超微粉碎与醇解液化研究[J/OL]. *农业机械学报*, 2015, 46(11): 214–220. http://www.j-csam.org/jcam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20151129&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.11.029.
- LIU H, GU X W, WANG X, et al. Ultrafine grinding and alcohol liquefaction for corn stover[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, 46(11): 214–220. (in Chinese)
- 19 NREL/TP–510–42618 Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass[S]. 2008.
- 20 ASTM E1755–01 Standard test method for ash in biomass[S]. 2007.
- 21 SHROTRI A, LAMBERT L K, TANKSALE A, et al. Mechanical depolymerisation of acidulated cellulose; understanding the solubility of high molecular weight oligomers[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(10): 2761–2768.
- 22 PENG L, LIN L, LI H, et al. Conversion of carbohydrates biomass into levulinate esters using heterogeneous catalysts[J]. *Applied Energy*, 2011, 88(12): 4590–4596.
- 23 FLANNELLY T, DOOLEY S, LEAHY J J. Reaction pathway analysis of ethyl levulinate and 5-ethoxymethylfurfural from D-fructose acid hydrolysis in ethanol[J]. *Energy and Fuels*, 2015, 29(11): 7554–7565.
- 24 CAO F, SCHWARTZ T J, MCCLELLAND D J, et al. Dehydration of cellulose to levoglucosenone using polar aprotic solvents [J]. *Energy and Environmental Science*, 2015, 8(6): 1808–1815.
- 25 TSURUSAKI, MURATA A, KONISHI, et al. Investigation of hydrogenation of formic acid to methanol using H₂ or formic acid as a hydrogen source[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7: 1123–1131.
- 26 LI H, REN J, ZHONG L, et al. Production of furfural from xylose, water-insoluble hemicelluloses and water-soluble fraction of corncob via a tin-loaded montmorillonite solid acid catalyst[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 176: 242–248.
- 27 AMARASEKARA A S, WIREDU B. A comparison of dilute aqueous p-toluenesulfonic and sulfuric acid pretreatments and saccharification of corn stover at moderate temperatures and pressures[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 125(12): 114–118.
- 28 ZHOU L, ZOU H, NAN J, et al. Conversion of carbohydrate biomass to methyl levulinate with Al₂(SO₄)₃ as a simple, cheap and efficient catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 50(18): 13–16.
- 29 PENG L, LIN L, LI H. Extremely low sulfuric acid catalyst system for synthesis of methyl levulinate from glucose[J]. *Industrial Crops and Products*, 2012, 40(11): 136–144.
- 30 BOISSOU F, SAYOUD N, DE O, et al. Acid-assisted ball milling of cellulose as an efficient pretreatment process for the production of butyl glycosides[J]. *Chemsuschem*, 2015, 8(19): 3263–3269.
- 31 DONG Y, SCHNEIDER L, HU T, et al. Direct acid-catalysed mechanical depolymerisation of fibre sludge to reducing sugars using planetary milling[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 86: 36–42.