

研究论文

5-羟甲基糠醛在稀硫酸催化下的 降解反应动力学

彭新文, 吕秀阳

(浙江大学二次资源化工国家专业实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要: 5-羟甲基糠醛脱羧生成乙酰丙酸是生物质资源出发制备乙酰丙酸过程中的关键步骤之一。为了研究低硫酸浓度下水解生物质制备乙酰丙酸工艺的可行性, 系统地测定了在压力 5 MPa、初始浓度 $1\sim 9\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ 、硫酸浓度 $0.05\%\sim 0.4\%$ (质量分数)、温度 $150\sim 190^\circ\text{C}$ 条件下, 5-羟甲基糠醛在稀硫酸催化下的降解反应动力学数据, 并以主反应生成乙酰丙酸、副反应生成腐黑质的平行反应动力学模型对数据进行了拟合, 拟合结果表明, 在实验范围内, 主、副反应对 5-羟甲基糠醛均为一级反应; 主反应对 H^+ 浓度为 1.16 级, 反应的活化能为 $78.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 副反应对 H^+ 浓度为 0.722 级, 反应的活化能为 $98.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。研究表明, 降低温度和提高硫酸浓度有利于提高生成乙酰丙酸的选择性。

关键词: 5-羟甲基糠醛; 乙酰丙酸; 稀硫酸; 降解; 动力学

中图分类号: TQ 032; O 643.12

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 05-1150-06

Decomposition kinetics of 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by dilute sulfuric acid

PENG Xinwen, LÜ Xiuyang

(National Laboratory of Secondary Resources Chemical Engineering, Zhejiang
University, Hangzhou 310027, Zhejiang, China)

Abstract: The decarboxylation of 5-hydroxymethylfurfural to levulinic acid is a key step in the preparation of levulinic acid from biomass. In order to study the feasibility of producing levulinic acid by hydrolyzing biomass with dilute sulfuric acid, the decomposition kinetics of 5-hydroxymethylfurfural was systematically investigated at initial 5-hydroxymethylfurfural concentration of $1\text{--}9\text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$, sulfuric acid concentration of $0.05\%\text{--}0.4\%$ (mass) and temperature from 150°C to 190°C . A parallel reaction mechanism was proposed to data reduction, in which the main reaction was to form levulinic acid and the side reaction was to form undesirable humins. With the first-order kinetics equations, the activation energies evaluated were $78.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $98.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and the reaction orders to H^+ concentration were 1.16, 0.722 for main and side reactions respectively under the experimental conditions. The results indicated that the selectivity of levulinic acid could be improved at a lower reaction temperature and a higher sulfuric acid concentration.

Key words: 5-hydroxymethylfurfural; levulinic acid; dilute sulfuric acid; decomposition; kinetics

2007-09-24 收到初稿, 2007-11-06 收到修改稿。

联系人: 吕秀阳。第一作者: 彭新文 (1983-), 男, 硕士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20476089); 浙江省自然科学基金项目 (Y405157); 杭州市科技发展计划项目 (20051331B17)。

Received date: 2007-09-24.

Corresponding author: Prof. LÜ Xiuyang. E-mail: luxiuyang@zju.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20476089) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Y405157).

引言

生物质资源数量巨大, 能够不断再生, 在未来的能源和资源结构中担当重要的角色。从可再生的生物质资源出发洁净高效制备通用化学品的研究已成为国内外资源和能源领域的研究热点之一^[1-3]。其中乙酰丙酸(LA)由于可以从生物质资源出发低成本、大规模制备, 加上它的高反应活性, 因此备受关注, 有望成为一个基于生物质资源的新平台化合物^[3-4]。

从生物质资源(纤维素、淀粉等)出发制备乙酰丙酸一般采用硫酸或盐酸等无机酸作为催化剂^[5]。美国 Biofine 公司^[6]以废弃纤维素为原料, 稀硫酸为催化剂, 采用两个连续高压反应釜制备 LA。其中两个反应釜中使用的硫酸浓度分别为 1.5%~3.5% 和 3%~7% (质量分数), LA 收率可以达到 60%。但是以硫酸作为催化剂, 对反应设备有很大的腐蚀性, 且反应后会产生大量的酸性废渣和废液, 给环境保护带来严重的问题。因此如何在降低收率的前提下, 减少污染是人们面临的重要难题。

生物质资源制备乙酰丙酸包括生物质水解成单糖、单糖脱水生成 5-羟甲基糠醛(5-HMF)、5-羟甲基糠醛进一步脱羧生成乙酰丙酸和甲酸等 3 个反应步骤^[7-9], 其中 5-羟甲基糠醛降解生成乙酰丙酸是影响乙酰丙酸收率和选择性的关键步骤之一, 国内外对 5-羟甲基糠醛反应动力学的研究甚少。Girisuta 等^[10]以安瓿管为反应器, 在较宽的温度范围(98~181℃)、硫酸浓度(0.49%~9.8%)和初始 5-HMF 浓度(12.61~126.1 mg·ml⁻¹)下, 对 5-HMF 的降解动力学和乙酰丙酸的生成动力学进行了研究, 认为降低 5-HMF 初始浓度和提高硫酸浓度能增加生成 LA 的选择性, 但温度则对生成 LA 的选择性基本无影响。

为了降低污染, 本文尝试在超低硫酸浓度(0.05%~0.4%)下水解生物质制备乙酰丙酸, 在与文献[10]不同的反应条件下进行了 5-羟甲基糠醛在稀硫酸催化下的降解反应动力学研究, 首次得出了稀硫酸催化下 5-羟甲基糠醛降解的反应动力学方程, 并对结果进行了分析与讨论。本文工作对进一步降低生物质水解过程中硫酸浓度的可行性提供了重要的基础数据。

1 实验部分

1.1 实验试剂

5-羟甲基糠醛(≥99%), 河北利达化学品有限公司; 乙酰丙酸(≥99.5%), 廊坊三威化工有限公司; 甲酸, 分析纯, 杭州化学试剂有限公司。

1.2 实验装置

图 1 为实验装置简图, 其主体为高温、高压反应釜, 配以进样和取样部分。反应釜容积为 0.5 L, 最高使用压力 20 MPa, 最高使用温度 300℃, 控温精度 ± 2℃。釜体和釜盖材质为 00Cr17Ni14Mo2 奥氏体不锈钢, 其余与物料接触件(如测温管、冷却盘管、搅拌轴和桨等, 取样管除外)均采用 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢。取样部分采用的不锈钢管尺寸为 1.59 mm (OD) × 0.76 mm (ID) (SUS316)。取样时, 高压釜中的样品流经 V6 后, 经过冷却器使温度迅速降低, 从而避免样品气化带来的误差。

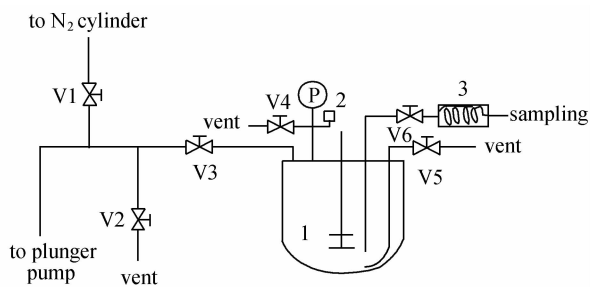


图 1 高温、高压实验装置简图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

1—reactor; 2—safety valve; 3—cooler;

V1~V6—high pressure valves; P—pressure gauge

实验过程: 首先打开 V1、V3、V4、V5 和 V6, 通入氮气吹扫反应装置约 10 min, 以除去反应装置中的空气; 关闭除 V3 以外的所有阀门, 用高压计量泵注入 300 ml 含一定量硫酸的去离子水, 通入高压氮至约 1.5 MPa, 搅拌加热(搅拌固定转速为 350 r·min⁻¹); 加热至预热温度(高于反应温度 3℃)后, 依次用计量泵迅速打入 40 ml 含一定量 5-HMF 的水溶液、20 ml 去离子水(经脱气), 反应温度很快达到预定的温度, 接着通高压氮气调节反应釜压力至 5 MPa, 并使之恒定。取样时, 先打开 V6, 冲洗管线一定时间(流出体积约为 2 ml), 再取 2~3 ml 样品, 取样后压力的变化由高压氮气钢瓶补偿。

1.3 分析

液相产物由 Agilent1100 定量分析，它由自动进样器（G1313A）、四元泵（G1311A）、柱温箱（G1316A）、RI 检测器（G1362A）等组成。色谱条件为：色谱柱为 Sugar SH1011（Shodex, 8 mm ID×300 mm）；流动相为 0.5×10⁻³ mol·L⁻¹ 的硫酸水溶液，流速为 0.4 ml·min⁻¹；柱温为 60℃；检测器温度为 40℃；进样量为 10 μl。由 GC/MS（Agilent 6890GC/5973MSD 气质联用仪）和标准品对照定性，可知 5-HMF 降解的主要产物是乙酰丙酸、甲酸等。

2 结果与讨论

2.1 初始浓度对 5-HMF 转化率和 LA 收率的影响

在硫酸浓度 0.1%、反应温度 170℃ 下，测定了初始浓度为 1、5、9 mg·ml⁻¹ 时 5-HMF 转化率和 LA 收率随反应时间的变化，结果分别如图 2 和图 3 所示。从图 2 和图 3 可以看出，在实验范围内不同初始浓度对 5-HMF 转化率和 LA 收率影响很小。在本文的实验中，5-HMF 初始浓度均选定为 5 mg·ml⁻¹。

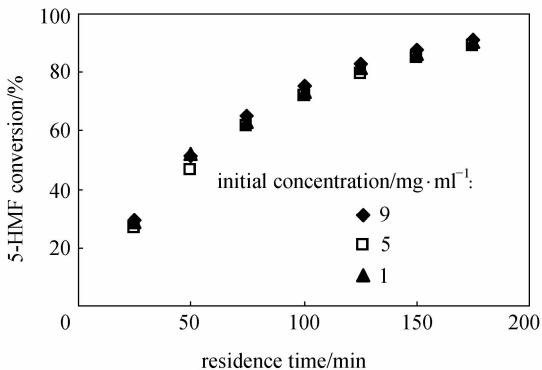


图 2 初始浓度对 5-HMF 转化率的影响

Fig. 2 Effect of initial concentration on 5-HMF conversion

2.2 硫酸浓度对 5-HMF 转化率和 LA 收率的影响

在 5-HMF 初始浓度 5 mg·ml⁻¹、反应温度 170℃ 下，测定了硫酸浓度为 0.05%、0.10%、0.20% 和 0.40% 时 5-HMF 转化率和 LA 收率随反应时间的变化，结果分别如图 4 和图 5 所示。

2.3 温度对 5-HMF 转化率和 LA 收率的影响

在 5-HMF 初始浓度 5 mg·ml⁻¹、硫酸浓度 0.1% 下，测定了 150、160、170、180、190℃ 温度下 5-HMF 转化率和 LA 收率随反应时间的变化，结果分别如图 6 和图 7 所示。

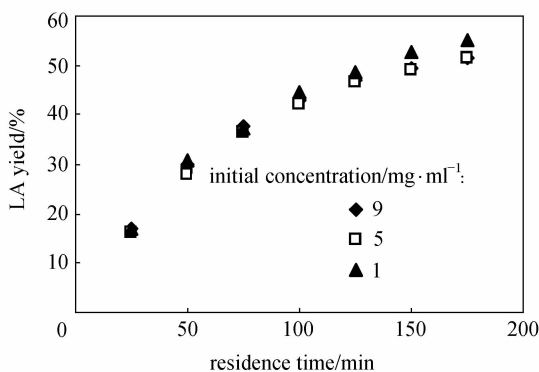


图 3 初始浓度对 LA 收率的影响

Fig. 3 Effect of initial concentration on LA yield

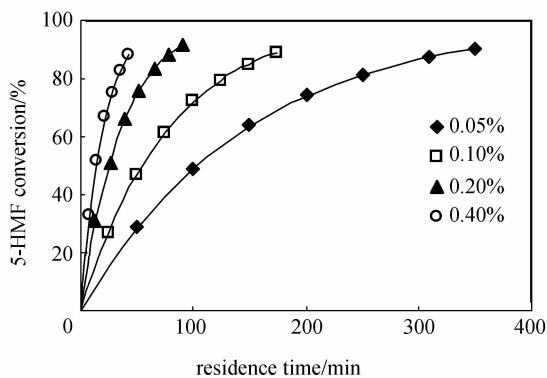


图 4 硫酸浓度对 5-HMF 转化率的影响

Fig. 4 Effect of sulfuric acid concentration on 5-HMF conversion

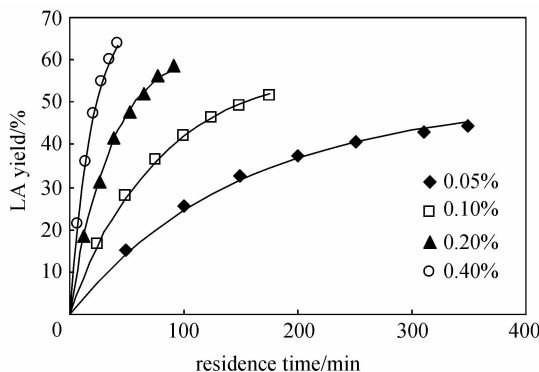
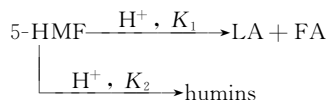


图 5 硫酸浓度对 LA 收率的影响

Fig. 5 Effect of sulfuric acid concentration on LA yield

2.4 动力学拟合

5-HMF 在酸催化下的降解是一个典型的平行反应，主反应生成 LA 和甲酸（formic acid, FA），副反应生成腐黑质（humins），反应可表示为



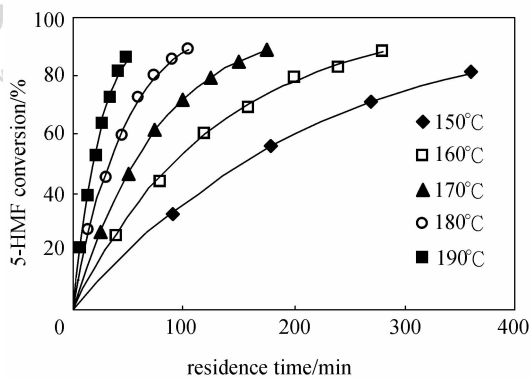


图 6 反应温度对 5-HMF 转化率的影响

Fig. 6 Effect of temperature on 5-HMF conversion

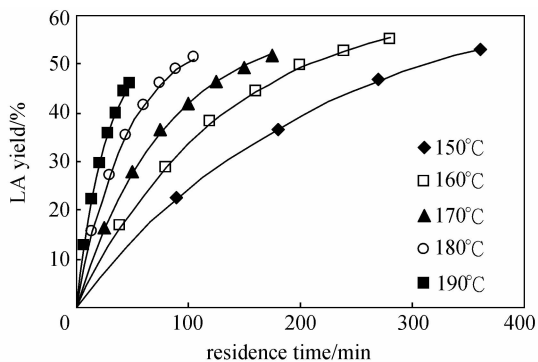


图 7 反应温度对 LA 收率的影响

Fig. 7 Effect of temperature on LA yield

由图 2 和图 3 可知初始浓度对 5-HMF 转化率和 LA 收率都基本上没有影响，所以可得 5-HMF 降解的主、副反应对 5-HMF 均为 1 级反应。假定主反应对 H^+ 浓度为 α 级反应，副反应对 H^+ 浓度为 β 级反应，于是主、副反应速率可以写成

$$R_1 = A_1 C_{5-HMF} C_{H^+}^\alpha \exp(-E_1/RT) \quad (1)$$

$$R_2 = A_2 C_{5-HMF} C_{H^+}^\beta \exp(-E_2/RT) \quad (2)$$

令
$$K_1 = A_1 C_{H^+}^\alpha \exp(-E_1/RT)$$

$$K_2 = A_2 C_{H^+}^\beta \exp(-E_2/RT)$$

则有

$$\frac{dC_{5-HMF}}{dt} = -(K_1 C_{5-HMF} + K_2 C_{5-HMF}) \quad (3)$$

$$\frac{dC_{LA}}{dt} = K_1 C_{5-HMF} \quad (4)$$

在一定的温度和硫酸浓度下， K_1 和 K_2 均为常数。

将式 (3) 积分可得

$$C_{5-HMF} = C_{5-HMF,0} \exp[-(K_1 + K_2)t] \quad (5)$$

将式 (5) 代入式 (4)，再积分可得

$$C_{LA} = C_{5-HMF,0} \frac{K_1}{K_1 + K_2} \{1 - \exp[-(K_1 + K_2)t]\} \quad (6)$$

将式 (5) 变形为

$$\ln \frac{1}{1 - x_{5-HMF}} = (K_1 + K_2)t \quad (7)$$

于是以 $\ln \frac{1}{1 - x_{5-HMF}}$ 对 t 作图，斜率即为 $K_1 + K_2$ 。将求得的 $K_1 + K_2$ 代入式 (6)，以 C_{LA} 对 $C_{5-HMF,0} \{1 - \exp[-(K_1 + K_2)t]\} / (K_1 + K_2)$ 作图，可求得 K_1 ， $(K_1 + K_2) - K_1$ 即得 K_2 。

将相同温度、不同硫酸浓度下的 $\ln K_1$ 或 $\ln K_2$ 对 $\ln C_{H^+}$ 作图，斜率即为 α 或 β 。将相同硫酸浓度、不同温度下的 $-\ln K_1$ 或 $-\ln K_2$ 对 $1/RT$ 作图，斜率即为 E_1 或 E_2 。

用动力学模型推导中介绍的方法拟合 $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 、 170°C 、不同硫酸浓度 (0.05%、0.10%、0.20%、0.40%) 下数据，拟合得到的 K_1 和 K_2 见表 1。用同样的方法拟合 $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ 、0.1% 硫酸、不同温度 (150、160、170、180、 190°C) 下的数据，拟合得到的 K_1 和 K_2 见表 2。

用表 1 中的数据，分别以 $\ln K_1$ 和 $\ln K_2$ 对 $\ln C_{H^+}$ 作图，所得直线的斜率即为 α 和 β ，经拟合可知 α 为 1.16， β 为 0.722。

用表 2 中的数据，分别以 $-\ln K_1$ 和 $-\ln K_2$ 对 $1/RT$ 作图，所得直线的斜率即为 E_1 和 E_2 ，经拟合可知 E_1 和 E_2 分别为 $78.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $98.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表 1 不同硫酸浓度下 K_1 与 K_2 的拟合结果

Table 1 Evaluated K_1 and K_2 at different sulfuric acid concentration

Sulfuric acid concentration/%(mass)	K_1 / min^{-1}	K_2 / min^{-1}
0.05	0.00336	0.00336
0.10	0.00741	0.00529
0.20	0.0174	0.0102
0.40	0.0365	0.0143

表 2 不同温度下 K_1 与 K_2 的拟合结果

Table 2 Evaluated K_1 and K_2 at different temperature

Temperature / $^\circ\text{C}$	K_1 / min^{-1}	K_2 / min^{-1}
150	0.00300	0.00158
160	0.00479	0.00284
170	0.00741	0.00529
180	0.0122	0.00910
190	0.0210	0.0179

将求得的 α 、 β 、 E_1 和 E_2 代入 K_1 和 K_2 表达式，即可求得对应的 A_1 和 A_2 ，再取 8 组数据的平

均值, 可得 $A_1 = 1.26 \times 10^9 \text{ mol}^{-1.16} \cdot \text{L}^{1.16} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $A_2 = 3.26 \times 10^{10} \text{ mol}^{-0.722} \cdot \text{L}^{0.722} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

将 α 、 β 、 E_1 、 E_2 、 A_1 和 A_2 代入式 (1) 和式 (2), 得出在实验范围内, 主、副反应速率方程见式 (8) 和式 (9), 拟合结果如图 4~图 7 实线所示。

$$R_1 = 1.26 \times 10^9 C_{5\text{-HMF}} C_{\text{H}^+}^{1.16} \exp(-78.5 \times 1000/RT) \quad (8)$$

$$R_2 = 3.26 \times 10^{10} C_{5\text{-HMF}} C_{\text{H}^+}^{0.722} \exp(-98.0 \times 1000/RT) \quad (9)$$

2.5 讨论

与文献 [10] 的结论不同, 在本文的实验范围内 5-HMF 初始浓度对反应基本没有影响, 造成这种差异的原因可能是, 文献中的反应是在 5-HMF 初始浓度很大 (12.61~126.1 mg·ml⁻¹)、无搅拌的安瓿管中进行, 传质对反应的影响不能完全忽略; 此外, 反应生成的产物 FA 和 LA 均有一定的酸性, 对反应也会有一定影响, 因此, 为准确测定其降解反应动力学, 反应应在尽可能低的 5-HMF 浓度下进行。除了上述原因, 本文硫酸浓度的不同是造成了主、副反应对 H⁺ 浓度的级数和反应的活化能与文献 [10] 不同的主要因素。从本文拟合结果来看, 提高硫酸浓度和降低温度能提高生成 LA 的选择性, 这与实验观察到的现象相符。

从实验结果可见低浓度硫酸催化下一定程度地影响了乙酰丙酸的收率, 但收率仍可以达到 60% 以上, 因此在综合考虑收率、硫酸用量以及污染等因素的前提下, 低浓度硫酸催化降解生物质制备乙酰丙酸是有应用价值的。

3 结 论

(1) 在实验范围内, 5-HMF 降解生成 LA 的速率方程式为

$$R_1 = 1.26 \times 10^9 C_{5\text{-HMF}} C_{\text{H}^+}^{1.16} \exp(-78.5 \times 1000/RT)$$

(2) 在实验范围内, 5-HMF 降解生成腐黑质的速率方程式为

$$R_2 = 3.26 \times 10^{10} C_{5\text{-HMF}} C_{\text{H}^+}^{0.722} \exp(-98.0 \times 1000/RT)$$

(3) 降低反应温度和提高硫酸浓度均有利于提高产物 LA 的选择性。

符 号 说 明

A——指前因子, mol^{-α}·L^α·min⁻¹ 或 mol^{-β}·L^β·min⁻¹

C_{H⁺}——H⁺ 浓度, mol·L⁻¹

C_{5-HMF}——5-HMF 浓度, mol·L⁻¹

C_{5-HMF,0}——5-HMF 初始浓度, mol·L⁻¹

C_{LA}——LA 浓度, mol·L⁻¹

E——反应活化能, J·mol⁻¹

K——包含了 H⁺ 浓度和温度的反应速率常数, min⁻¹

R——气体常数, J·mol⁻¹·K⁻¹

R₁, R₂——分别为主、副反应速率, mol·L⁻¹·min⁻¹

T——反应温度, K

t——反应时间, min

x_{5-HMF}——5-HMF 的转化率, mol·mol⁻¹

α——主反应对 H⁺ 浓度的级数

β——副反应对 H⁺ 浓度的级数

下角标

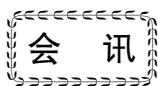
1——5-HMF 降解成 LA 的主反应

2——5-HMF 降解成腐黑质的副反应

References

- [1] Chen Hongzhang (陈洪章), Li Zuohu (李佐虎). Lignocellulosical microorganisms and biomass total utilization. *Biotechnology Bulletin* (生物技术通报), 2002 (2): 25-29
- [2] Wang Hai (王海), Lu Xudong (卢旭东), Zhang Huiyuan (张慧媛). Exploitation and utilization of biomass at home and abroad. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering* (农业工程学报), 2006, 22 (S1): 8-11
- [3] Bozell J J, Moens L, Elliott D C, Wang Y, Neuenschwander G G, Fitzpatrick S W, Bilski R J, Jarnefeld J L. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products. *Resources, Conservation and Recycling*, 2000, 28 (3/4): 227-239
- [4] Cai Lei (蔡磊), Lü Xiuyang (吕秀阳), He Long (何龙), Liu Xin (刘昕), Ren Qilong (任其龙). The development of chemistry and applications of levulinic acid—a new platform chemical. *Chemical Industry Times* (化工时刊), 2004, 18 (7): 1-4
- [5] Cai Lei (蔡磊), Lü Xiuyang (吕秀阳), He Long (何龙), Xia Wenli (夏文莉), Ren Qilong (任其龙). Review on preparation methods of levulinic acid, a new platform chemical. *Modern Chemical Industry* (现代化工), 2003, 23 (4): 14-16
- [6] Fitzpatrick S W. Production of levulinic acid from carbohydrate containing-materials: WO, 9640609. 1996-12-19
- [7] Kabyemela B M, Adschiri T, Malaluan M R, Arai K. Glucose and fructose decomposition in subcritical and

- supercritical water: detailed reaction pathway, mechanisms, and kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, **38** (8): 2888-2895
- [8] Horvat J, Klaić B, Metelko B, Sunjic V. Mechanism of levulinic acid formation in acid catalysed hydrolysis of 2-hydroxymethylfuran and 5-hydroxymethyl-furane-2-carbaldehyde. *Croatica Chemica Acta*, 1986, **59** (2): 429-438
- [9] Liu Xin (刘昕), Lü Xiuyang (吕秀阳), Xia Wenli (夏文莉), Ren Qilong (任其龙). Decomposition kinetics of fructose catalyzed by organic acids in high temperature liquid water. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*(化工学报), 2006, **57** (1): 52-56
- [10] Girisuta B, Janssen L P B M, Heeres H J. A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid. *Green Chemistry*, 2006, **8** (8): 701-709



The 31st Annual Short Course

ADVANCES IN EMULSION POLYMERIZATION AND LATEX TECHNOLOGY

A One-Week Short Course held at the Hotel Belvédère
in the Davos resort area of Switzerland

August 4—8, 2008

COURSE DIRECTORS

Dr. Mohamed S. EI-Aasser

Director, Emulsion Polymers Institute and Provost, Lehigh University

Dr. F. Joseph Schork

Professor and Chair, Department of Chemical & Biomolecular
Engineering University of Maryland

<http://www.DavosCourse.com>