

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2013.04.003

棉秆水热法制备5-羟甲基糠醛的动力学研究

周涛, 廖孝艳, 蒋崇文, 周礼超

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410012)

摘要: 为了提高生物质中纤维素的降解率和5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, 5-HMF)的产率, 对棉秆水热法降解生成5-HMF的过程进行了研究。通过分析各因素对纤维素降解和5-HMF合成的影响, 确定最佳操作工艺条件; 在催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 存在与不存在时, 对棉秆水热法制备5-HMF的过程进行了动力学分析。研究表明, 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 添加质量分数为20%, 在230℃下反应90 min时, 纤维素降解率可达94.43%, 5-HMF产率可达25.3%, 相同条件下较无催化剂可提高79.4%。动力学研究表明催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 对纤维素降解和5-HMF合成都具有正向催化效果。加入催化剂后, 纤维素降解反应活化能由106.0 kJ·mol⁻¹降低至96.7 kJ·mol⁻¹, 5-HMF合成反应活化能由119.4 kJ·mol⁻¹降低至84.2 kJ·mol⁻¹。

关键词: 5-羟甲基糠醛; 动力学; 棉秆; 水热法; $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

中图分类号: TQ352.2

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2013)04-0010-08

Dynamics of 5-Hydroxymethylfurfural Preparation From Cotton Stalk with Hydrothermal Method

Zhou Tao, Liao Xiaoyan, Jiang Chongwen, Zhou Lichao

(College of Chemical and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410012, China)

Abstract: In order to improve the degradation rate of cellulose in biomass and the yield of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), the process for the degradation of cotton stalk to the 5-HMF generation with hydrothermal method were studied. The influences of various factors on the degradation of cellulose and 5-HMF synthesis were analyzed to determine the optimum process operating conditions; the dynamics of 5-HMF preparation from cotton stalk with hydrothermal method with or without catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ were analyzed. The results showed that when the reaction carried out at 230 °C for 90 min and the dosage of catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ was 20%, the degradation rate of cellulose is up to 94.43% and the yield of 5-HMF is about 25.3%, which increased by 79.4% compared with no catalyst under the same conditions. The results of kinetics study showed that catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ had positive catalytic effect on cellulose degradation and 5-HMF synthesis, and with the addition of catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, the activation energy of cellulose degradation reaction decreased from 106 kJ·mol⁻¹ to 96.7 kJ·mol⁻¹ and the activation energy of the preparation of 5-HMF decreased from 119.4 kJ·mol⁻¹ to 84.2 kJ·mol⁻¹.

Keywords: 5-hydroxymethylfurfural; kinetics; cotton stalk; hydrothermal method; $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$

收稿日期: 2013-05-23

基金项目: 中日合作基金资助项目(2010DFA41440), 中南大学研究生自主创新基金资助项目(2011ssxt088)

作者简介: 周涛(1963-), 男, 湖南常德人, 中南大学教授, 主要从事纳米材料, 超微细颗粒的制备和改性,

E-mail: zhoutao@csu.edu.cn

通信作者: 廖孝艳(1988-), 女, 湖南郴州人, 中南大学硕士生, 主要研究方向为催化动力学分析,

E-mail: liaoxiaoyan0604@126.com

1 研究背景

5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, 5-HMF)是由生物质经还原糖降解后得到的重要的呋喃基化合物^[1-2],由于其分子中含有活泼基团醛基和羟甲基,性质比较活泼,可以通过氧化、氢化和缩合等反应制备多种衍生物,是纤维素降解制备新型绿色“平台化合物”乙酰丙酸(levulinic acid, LA)的重要中间产物^[3-5],有望成为新的平台化合物^[6]。因此5-HMF被认为是一种介于生物质化学和石油化工业、有机化学之间的关键中间体。

国内外科研工作者针对生物质制备5-HMF的研究主要集中在寻找有效的催化剂^[7-10]、合适的溶剂体系^[11-16]、还原糖生成5-HMF的机理^[17-21]等方面,近年来由生物质制备5-羟甲基糠醛的动力学研究逐渐受到重视。1996年, C. Moreau等^[22]采用果糖水热法制备了5-HMF,考察了搅拌速率、催化剂用量、果糖浓度对反应速率的影响,发现该反应符合Langmuir-Hinshelwood机理,即产品和溶剂对反应速率方程没有影响。A. Orozco等^[23]采用微波反应器对草和纤维素在稀磷酸下水解生成5-HMF的反应进行了研究,建立了拟均相一阶反应动力学方程,并对动力学反应速率常数进行了计算。动力学分析结果表明,采用微波加热的主要优点在于:可在温和的温度下实现高反应速率的同时防止反应器内形成会造成葡萄糖局部降解的“热点”,微波反应体系比常规反应体系更加稳定。S. Helle等^[24]对左旋葡聚糖和热解油中的纤维二糖水解成葡萄糖的反应建立了一级反应方程,左旋葡聚糖和纤维二糖水解为葡萄糖的活化能分别为114 kJ·mol⁻¹, 99 kJ·mol⁻¹。庞斐等^[25]采用GC-MS分析亚临界水系统和亚临界水/二氧化碳系统中纤维素水热降解生成5-HMF的反应产物,结果表明,该反应在这2个体系中均为一级反应。彭新文和吕秀阳^[26-27]研究了酸催化下葡萄糖水解成5-HMF和5-HMF水解成LA的反应动力学,发现葡萄糖水解成5-HMF和5-HMF水解成LA的主副反应均为一级反应。常春等^[28]对稀酸催化下木屑在高温水中的反应动力学进行了探索,发现该反应符合拟均相一阶动力学反应规律。

本文主要通过实验研究了固体酸催化剂SO₄²⁻/ZrO₂及其复合催化剂SO₄²⁻/ZrO₂-Fe₂O₃和SO₄²⁻/ZrO₂-ZnO在水相体系中催化棉秆降解生成5-HMF的工艺,以选择最佳催化剂,优化操作工艺条件;并就固体酸催化剂催化棉秆水热降解生成5-HMF的动力学过程进行分析。

2 实验部分

2.1 实验原料

本实验所选取的原料为农业废弃物棉秆,原料来源于常德。原料经干燥粉碎后,采用80目标准筛筛分,由Van Soest法^[29]测定棉秆各组份的质量分数见表1。

表1 棉秆的组成

Table 1 The composition of cotton stalk						%
水分	中性洗涤剂可溶性分子	半纤维素	纤维素	木质素	灰分	
7.46	14.41	19.30	42.05	12.74	4.04	

2.2 实验试剂

本实验中所使用的试剂除甲醇为液相色谱纯外其他均为分析纯,所有试剂均不用进一步纯化。其中,中性洗涤剂参照标准YC/T 347—2010^[30]配制,DNS试剂参照国标GB/T 23881—2009^[31]配制。

2.3 实验仪器

WHF-0.25型间歇式磁力搅拌高压反应釜,容积为250 mL,山东威海自控反应釜有限公司产;岛津LC-2010A高效液相色谱仪,日本岛津公司产;752S紫外可见分光光度计,上海棱光技术有限公司产;4-11箱式电阻炉,沈阳市节能电炉厂产。

2.4 催化剂的制备

称取一定量的ZrOCl₂·8H₂O固体,倒入250 mL烧杯中,用V_水:V_{乙醇}=3:1的乙醇溶液溶解,配成质量分数约为8%的溶液。在298 K、磁力搅拌下向溶液中缓慢滴加浓氨水,调节溶液pH到9,形成白色凝胶。放置,陈化2 d。将陈化后的胶体用蒸馏水反复洗涤至滤液中无Cl⁻(AgNO₃检验)。在378 K下干燥1 h,用0.5 mol/L的(NH₄)₂SO₄溶液浸渍12 h。在烘箱除去胶体表面水分,然后置于马弗炉中在825 K温度下焙烧6 h,即得SO₄²⁻/ZrO₂固体超强酸催化剂。

2.5 5-HMF的制备

将称取的1.000 g棉秆及一定量SO₄²⁻/ZrO₂催化剂加入高压反应釜中,以蒸馏水为溶剂,设定转速为100 r/min,加热电压为200 V,以15 min为时间间隔进行反应。反应结束后,将转速和加热电压调零。取出反应釜的装料部分,将其快速冷却至60 ℃以下。拆除密封,将反应后的产物转移至烧杯中。抽滤,并用水冲洗2~3次。残渣放入烘箱中烘干后称重,滤液定容到250 mL。同时不加催化剂进行对照试验。

2.6 产物分析

采用与原料组成分析方法相同的Van Soest法^[29]对残渣中纤维素含量进行分析;采用DNS法测定液

相中还原糖含量, 样品体积1 mL, DNS用量为1.5 mL, 加热时间为10 min, 定容体积为10 mL, 最大吸收波长为520 nm; 采用高效液相色谱法测定5-HMF等主要生产物的含量, 流动相为甲醇溶液($V_{\text{水}}:V_{\text{甲醇}}=80:20$), 流速为0.7 mL/min, 柱温为20 °C, 以紫外检测器检测物质的含量, 吸收波长分别与相应的标准物质的吸收波长一致。

本实验中, 需要计算残留还原糖含量、总还原糖含量、5-HMF产率和纤维素的转化率。下面介绍这些值的计算公式。

残留还原糖浓度计算公式为

$$C_{\text{还原糖}} = m_{\text{测量}} \times \frac{V_{\text{总}}/V_{\text{测量}}}{V}, \quad (1)$$

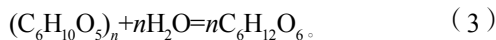
式中: $C_{\text{还原糖}}$ 为残留还原糖浓度, $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; $m_{\text{测量}}$ 为反应液测量后查标准曲线所得的葡萄糖质量, mg ; $V_{\text{总}}$ 为定容后反应液总体积, mL ; $V_{\text{测量}}$ 为用于测定葡萄糖质量的定容后反应液体积, mL ; V 为反应溶剂体积, mL 。

还原糖积累后的初始浓度计算公式为

$$C_0 = \frac{X_{\text{纤维素}} \times m}{V} \times \frac{10}{9}, \quad (2)$$

式中: C_0 为还原糖积累后的初始浓度, $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; $X_{\text{纤维素}}$ 是生物质中纤维素的转化率, %; m 为未反应前棉杆中纤维素质量, mg 。

纤维素水解反应方程式为



根据式(1~3)可知, 一个纤维素分子水解后生成还原糖分子的质量为原纤维素分子质量的10/9。

5-HMF的产率为

$$Y_{5\text{-HMF}} = \frac{m_{5\text{-HMF, 理论}}}{m_{5\text{-HMF, 实际}}} \times 100\%, \quad (4)$$

式中: $Y_{5\text{-HMF}}$ 为5-HMF的产率, %; $m_{5\text{-HMF, 实际}}$ 为实际反应得到的5-HMF质量, mg ; $m_{5\text{-HMF, 理论}}$ 为理论上完全反应得到的5-HMF质量, mg 。

纤维素的转化率为

$$X_{\text{纤维素}} = \frac{m - m_{\text{残余}}}{m} \times 100\%, \quad (5)$$

式中 $m_{\text{残余}}$ 为残渣中所测得的纤维素质量, mg 。

3 结果与讨论

3.1 实验条件对结果的影响

3.1.1 反应温度的影响

反应时间为90 min, 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 添加催化剂20%, 预设温度分别为190, 200, 210, 220, 230 °C, 考察反应温度对纤维素转化率和5-HMF的产率的影响, 其结果如图1。

响, 其结果如图1。

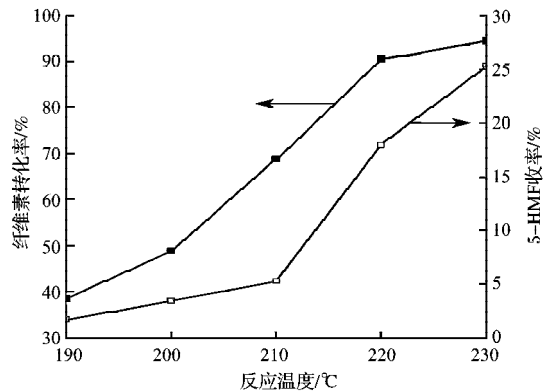


图1 反应温度对纤维素转化率和5-HMF产率的影响
Fig. 1 The effect of temperature on the conversion rate of cellulose and the yield of 5-HMF

由图1可看出随着反应温度的增加, 纤维素降解率和5-HMF产率均不断提高。温度由220 °C升高至230 °C时, 纤维素转化的率变化率比温度由190 °C升高到220 °C时的变化率明显下降。鉴于升高温度能提高纤维素的降解速率, 可以预测当反应温度为230 °C时, 纤维素在反应90 min之后的转化率较220 °C反应90 min的转化率提高不多, 这是因为此时棉杆中的纤维素含量不多, 已经接近完成转化, 其转化率为94.43%; 而5-HMF的产率随温度的升高而增大, 这说明升高温度也有利于5-HMF的生成。反应温度为190 °C时, 5-HMF的产率只有1.76%, 这是因为此时纤维素的转化率不高, 导致反应液中还原糖含量不足, 5-HMF生成速率较慢, 当温度由190 °C变化到210 °C时, 5-HMF产率由1.79%增至5.28%, 从图1可以发现, 这种变化相较于温度由210 °C升高到230 °C之间5-HMF的产率的变化较小。而后者5-HMF产率提高较快的原因是此时棉杆中的纤维素降解度较大, 能保证5-HMF合成对还原糖浓度的需求。温度为230 °C时, 5-HMF的产率为25.3%。

3.1.2 反应时间的影响

设定温度为230 °C, 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 用量20%, 反应时间由15 min变化到120 min, 考察反应时间对纤维素转化率和5-HMF的产率的影响, 其结果如图2。

分析图2可知, 随着反应时间的延长, 纤维素的降解率不断提高; 当反应时间超过75 min后, 纤维素降解变化率明显变小。5-HMF产率随时间的延长呈现先增加后减少的趋势, 在90 min时达到最大值, 为25.3%。这是由于在反应后期, 体系中的纤维素含量越来越少, 而反应速率与底物的浓度成正比关系, 因此纤维素降解变化率越来越小。随着反应时间的延长, 5-HMF不断累积, 当其达到一定浓度时, 会

进一步分解或者聚合成其它物质。据图2可知,反应时间小于90 min时,5-HMF的生成速率大于其分解速率,因而不断累积;而超过90 min时,生成的5-HMF已经不能满足5-HMF的分解,开始不断消耗而导致5-HMF产率降低。

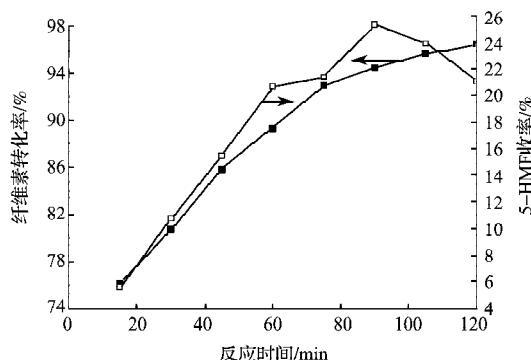


图2 反应时间对纤维素转化率和5-HMF产率的影响

Fig. 2 The effect of the reaction time on the conversion rate of cellulose and the yield of 5-HMF

3.1.3 催化剂种类的影响

反应时间为90 min,反应温度为230 °C,催化剂添加质量分数为20%,改变催化剂种类,考察不同催化剂对纤维素降解和5-HMF生成的影响,其结果如图3。

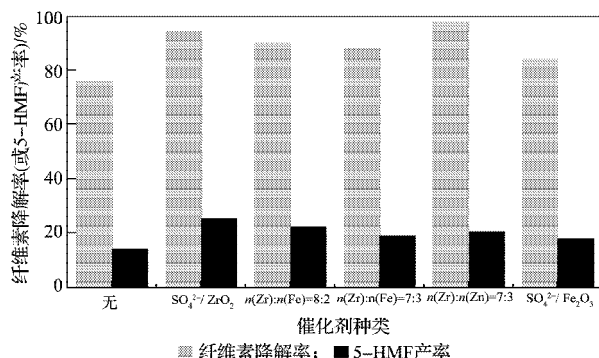


图3 230 °C下催化剂种类对纤维素降解率和5-HMF产率的影响

Fig. 3 The effect of the types of catalyst on the conversion rate of cellulose and the yield of 5-HMF at 230 °C

加入催化剂后,纤维素降解率和5-HMF产率都有所提高,说明所选用的各种催化剂均能促进纤维素的降解和5-HMF的生成。在ZrO₂复合铁之后,纤维素降解率和5-HMF产率较未加催化剂时均有所提高,但是较SO₄²⁻/ZrO₂催化时都有所降低,说明酸性氧化铁对纤维素降解具有促进作用,但是其促进效果不如酸性二氧化锆;而酸性氧化铁对5-HMF的生成也具有促进作用,但其促进效果受到纤维素降解率促进效果的影响而不如酸性二氧化锆的促进效果。而在复合锌之后,纤维素降解率增大,

说明酸性氧化锌对纤维素的降解效果优于酸性二氧化锆;而5-HMF产率较未加催化剂增大但是低于SO₄²⁻/ZrO₂催化时5-HMF的产率,说明酸性氧化锌具有催化5-HMF形成的效果,但是其催化效果不如SO₄²⁻/ZrO₂。

3.1.4 催化剂用量的影响

在反应时间为90 min,反应温度为230 °C,催化剂添加质量分数从0增加到30%,每次改变5%,考察催化剂用量对纤维素转化率和5-HMF的产率的影响,结果如图4所示。

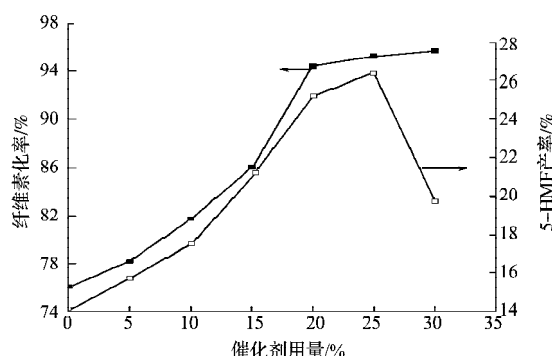


图4 催化剂用量对纤维素降解率和5-HMF产率的影响

Fig. 4 The effect of the amount of catalyst on the conversion rate of cellulose and the yield of 5-HMF

由图4可发现:在一定范围内,增加催化剂用量,可以在促进纤维素降解的同时,提高5-HMF的产率。当催化剂添加质量分数不大于20%时,纤维素转化率和5-HMF产率随催化剂用量的增加而快速提高;当催化剂添加质量分数大于20%时,纤维素降解率趋于稳定;而超过25%时,5-HMF的产率反而下降。这是由于正催化剂的加入能够有效地加速反应的进行,缩短反应时间。此时5-HMF达到最大值的时间应小于90 min。在反应过程后期,5-HMF发生了较大程度的分解或聚合,从而导致5-HMF产率降低。而增加催化剂的用量导致成本升高,因此本实验选定的最佳催化剂用量为20%。

3.2 反应动力学模型

3.2.1 固体酸碱催化剂催化5-HMF的合成反应机理

生物质主要由木质素纤维组成,其中的纤维素在酸性条件下降解时首先生成葡萄糖,葡萄糖异构化或开环进而脱水生成5-HMF。而对于单糖来说,以果糖为底物时的反应速率要比以葡萄糖为底物时的反应速率高。这是因为葡萄糖合成5-HMF可通过异构化和开环两条途径,而果糖合成5-HMF则可以有链状中间体和环状中间体两条途径,而环状中间体途径明显比链状中间体途径需要的能量少,反应更易进行^[17-21]。因此,以葡萄糖为底物时,需要先将葡

葡萄糖异构化为果糖，再由果糖进行脱水反应；或者开环成烯醇式结构进行脱水反应。对于链状中间体途径来说，从两者的分子结构上来看，葡萄糖所含有的吡喃环开环比果糖所含有的呋喃环开环需要的能量更多，因此以生物质为原料合成5-HMF的一个重要步骤就是能够使更多的葡萄糖异构化成果糖。X.Qi^[32]等在微波辐射下研究了金属氧化物催化葡萄糖异构为果糖的反应和合成5-HMF，发现ZrO₂可以促进葡萄糖转化为果糖。而M. Watannabe等^[33]在热水浴条件下研究了葡萄糖在固体酸碱催化剂催化作用下的降解反应，也得到了相同的结论，同时还发现固体酸催化剂可以促进5-HMF的合成。固体酸碱催化剂催化葡萄糖合成5-HMF的机理如图5^[32-33]。

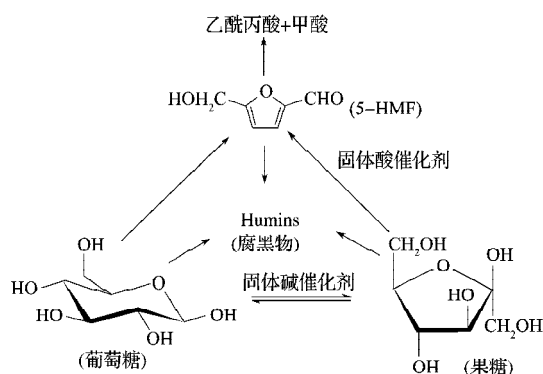


图5 固体酸碱催化剂催化葡萄糖合成5-HMF的机理^[32, 33]
Fig. 5 The mechanism of solid acid catalyst for the synthesis of 5-HMF from glucose^[32, 33]

3.2.2 反应动力学模型的提出

本论文采用棉秆水热降解法生成5-HMF，反应在高压反应釜中进行，且以金属氧化物SO₄²⁻/ZrO₂（质量分数为20%）作为催化剂，反应温度为200, 210, 220, 230 °C，反应时间为15, 30, 45, 60, 75, 90 min。棉秆水热降解过程中，棉秆成分中的纤维素降解生成葡萄糖，半纤维素主要水解为五碳糖。在生成的单糖中，一些还原糖降解生成5-HMF，一部分生成其他副产品，其他的不发生反应。而5-HMF可以水合生成副产品乙酰丙酸和甲酸。A.Orozco^[23]、庞斐^[25]、常春^[28]的研究表明纤维素降解生成葡萄糖的过程为拟均相一阶反应；彭新文和吕秀阳^[26-27]发现，葡萄糖水解成5-HMF和5-HMF水解成LA的主副反应均为一级反应。因此，纤维素降解生成5-HMF的过程可以简化为带有平行反应的一阶串联反应，其反应动力学反应模型可简化为图6。

参考前人研究^[22-28, 32-34]，对模型提出以下几点假设：1) 忽略次要产物，仅考查还原糖、主要副产品Humins（腐黑物）、5-HMF和LA对反应动力学的影

响；2) 反应速度常数 k 仅是温度的函数，不考虑高温水中H⁺浓度对速率常速 k 的影响；3) 反应为拟均相一阶不可逆反应；4) 反应过程中涉及的还原糖的浓度以葡萄糖浓度计。

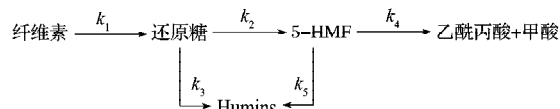


图6 反应动力学模型

Fig. 6 Reaction kinetics model

在此假设条件下，根据动力学模型，纤维素浓度可由纤维素转化率表示，得到如下动力学微分方程：

$$-r_{\text{纤维素}} = \frac{d(1-X_{\text{纤维素}})}{dt} \times \frac{m}{V} = -k_1(1-X_{\text{纤维素}}) \times \frac{m}{V}, \quad (6)$$

式中 k_1 为纤维降解反应速率常数，min⁻¹。

$$-r_{\text{还原糖}} = \frac{dC_{\text{还原糖}}}{dt} = r_{5\text{-HMF}} + r_{\text{humins}} = -(k_2 + k_3)C_{\text{还原糖}}, \quad (7)$$

式中： k_2 为还原糖水解生成5-HMF的反应速率常数，min⁻¹； k_3 为还原糖生成Humins的反应速率常数，min⁻¹。

$$-r_{5\text{-HMF}} = \frac{dC_{5\text{-HMF}}}{dt} = k_2C_{\text{还原糖}} - k_4C_{5\text{-HMF}} - k_5C_{5\text{-HMF}}, \quad (8)$$

式中： $C_{5\text{-HMF}}$ 为反应液中5-HMF浓度，mg·mL⁻¹； k_4 为5-HMF生成乙酰丙酸的反应速率常数，min⁻¹； k_5 为5-HMF生成Humins的反应速率常数，min⁻¹。

$$-r_{\text{LA}} = \frac{dC_{\text{LA}}}{dt} = k_4C_{5\text{-HMF}}, \quad (9)$$

式中 C_{LA} 为反应液中乙酰丙酸的浓度，mg·mL⁻¹。

$$-r_{\text{Humins}} = \frac{dC_{\text{Humins}}}{dt} = k_3C_{\text{还原糖}} + k_5C_{5\text{-HMF}} \quad (10)$$

式中 C_{Humins} 为反应液中Humins的浓度，mg·mL⁻¹。

图7为样品的高效液相色谱图。

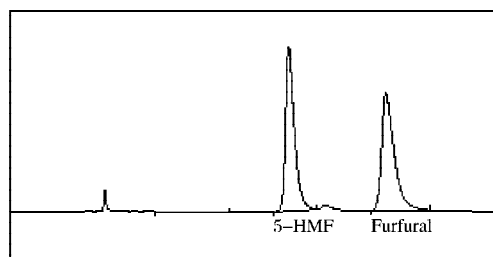


图7 样品的高效液相色谱图

Fig. 7 High performance liquid chromatography of samples

由液相图谱（图7）分析可知，体系几乎没有乙酰丙酸（若有，则在停留时间为7 min左右出现）的生成，因此 $k_4 \approx 0$ 。考虑到反应90 min内的实验过程中还原糖的浓度比5-HMF的浓度高得多，且实验检测结果发现Humins含量极低，因此可假设 $k_5 \approx 0$ 。可将上述几个微分方程积分，得到式（11）~（14）：

$$k_1 t = \ln \left(\frac{1}{1 - X_{\text{纤维素}}} \right) = -\ln(1 - X_{\text{纤维素}}); \quad (11)$$

$$(k_2 + k_3)t = \ln \left(\frac{C_0}{C_{\text{还原糖}}} \right); \quad (12)$$

$$C_{5\text{-HMF}} = \frac{k_2}{k_2 + k_3} \{1 - \exp[-(k_2 + k_3)t]\} C_0; \quad (13)$$

$$C_{\text{Humins}} = \frac{k_3}{k_2 + k_3} \{1 - \exp[-(k_2 + k_3)t]\} C_0. \quad (14)$$

通过测得的纤维素转化率可求出还原糖的初始浓度 C_0 , 结合所测的还原糖浓度 $C_{\text{还原糖}}$ 和 5-HMF 浓度 $C_{5\text{-HMF}}$, 可求出 k_1, k_2 和 k_3 。

通过阿累尼乌斯方程各个温度下的 k 值即可求出活化能和阿累尼乌斯常数。

3.3 反应动力学参数的计算

根据式 (11), (12) 和 (13), 对实验数据进行相应的处理, 分别得到图 8, 9 和 10。实验数据和动力学模型之间的拟合度及反应速率常数见表 2。

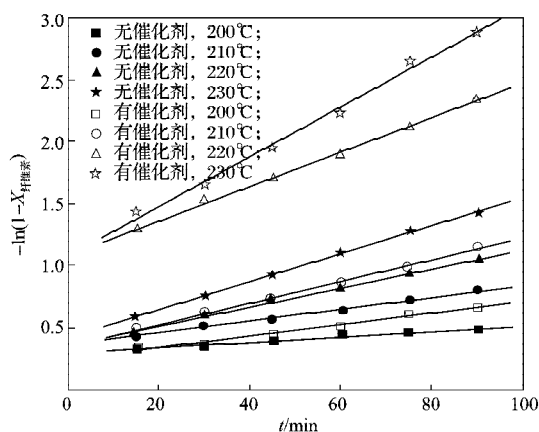


图8 纤维素降解速率拟合图

Fig. 8 The fitting chart of cellulose degradation rate

从图 8 可以看出, 随着反应温度的升高, 纤维素

降解速率常数增大。纤维素降解速率常数在 220 °C 时出现了突跃, 这说明 220 °C 以下纤维素降解缓慢, 而在 220 °C 以上分解较为迅速, 与前人的研究相符^[35]。加入催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 后, 纤维素的降解速率都有所升高, 说明该催化剂在实验温度范围内对纤维素的降解具有正向催化活性。

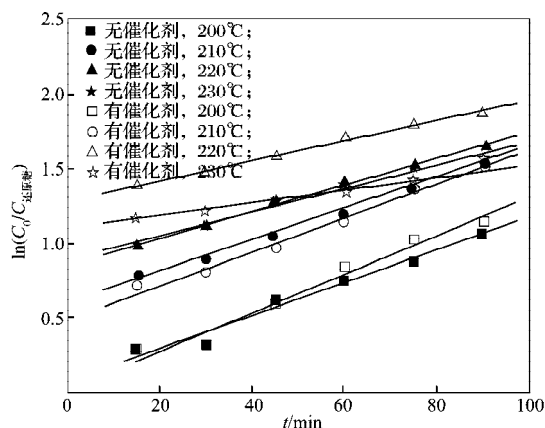


图9 还原糖总反应速率拟合图

Fig. 9 The fitting chart for total reaction rate of reducing sugar decomposition

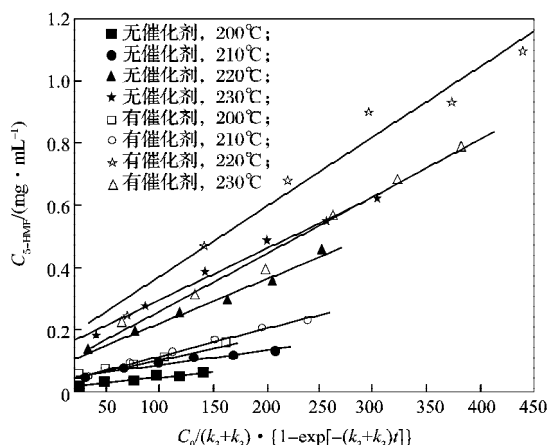


图10 5-HMF合成速率拟合图

Fig. 10 The fitting chart of 5-HMF synthesis rate

表2 反应速率常数 k 的值及实验数据和动力学模型之间的拟合度

Table 2 The degree of fitting between the kinetic model and the constant k of reaction rate and the experimental data

催化剂	$T/^\circ\text{C}$	k_1/min^{-1}	R^2	k_2+k_3/min^{-1}	R^2	k_2/min^{-1}	k_3/min^{-1}	R^2	k_3/min^{-1}
无	200	0.002 20	0.986 01	0.010 96	0.971 09	0.000 32	0.000 32	0.914 91	0.010 64
	210	0.004 84	0.988 73	0.010 05	0.991 22	0.000 46	0.000 46	0.945 91	0.009 59
	220	0.007 50	0.994 05	0.008 99	0.995 17	0.001 40	0.001 40	0.982 16	0.007 59
	230	0.011 27	0.997 38	0.008 03	0.975 87	0.001 65	0.001 65	0.989 49	0.006 58
有	200	0.004 62	0.989 75	0.013 07	0.974 37	0.000 69	0.000 69	0.985 22	0.012 38
	210	0.008 74	0.988 81	0.011 76	0.980 85	0.000 89	0.000 89	0.994 77	0.010 87
	220	0.013 84	0.997 62	0.006 72	0.988 79	0.001 84	0.001 84	0.967 39	0.004 88
	230	0.020 14	0.992 45	0.004 25	0.983 85	0.002 24	0.002 24	0.982 79	0.002 01

从表 2 可以看出, 随着温度的升高, 5-HMF 生成速率 k_2 逐渐增大, k_3 逐渐减小。这表明温度升高, 对还原糖水解生成 5-HMF 这一反应具有促进作用, 并

且抑制了还原糖水解生成其他副产品的过程。将无催化剂条件和有催化剂条件下的 k_1 和 k_2 的值进行对比, 发现加入催化剂后, 各个温度 k_2 值均有所升高,

说明该催化剂在实验温度范围内对 5-HMF 的生成具有正向催化活性；且 k_3 值下降速率较未加入催化剂时快得多，说明该催化剂对抑制副反应的生成也具有正向催化活性。实验结果表明，较相同条件下无催化剂时，5-HMF 的产率增加了 79.4%，可达 25.3%。

由阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程可知

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right), \quad (15)$$

式中： k 为反应速率常数， min^{-1} ； A 为频率因子常数， min^{-1} ； E_a 为反应活化能， $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； R 为气体常数， $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ； T 为绝对温度， K 。

对式 (15) 两边取对数得到式 (16)

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}. \quad (16)$$

将各温度下的 k_1, k_2 值代入式 (16)， $\ln k$ 对 $E_a/(RT)$ 作图即可得出反应的活化能 E_a 。未加催化剂时，纤维素降解的反应活化能为 $106.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，5-HMF 合成的反应活化能为 $119.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；加入催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 后，纤维素降解的反应活化能为 $96.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，5-HMF 合成的反应活化能为 $84.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。得到相应的反应动力学方程式如式 (17) ~ (20)。

无催化剂时：

纤维素水解动力学方程式为

$$\ln k_1 = -\frac{106.0}{RT} + 20.9 \quad (R^2=0.977 \ 13); \quad (17)$$

还原糖生成 5-羟甲基糠醛动力学方程式为

$$\ln k_2 = -\frac{119.4}{RT} + 18.2 \quad (R^2=0.923 \ 58)。 \quad (18)$$

存在催化剂 $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 时：

纤维素水解动力学方程式为

$$\ln k_1 = -\frac{96.7}{RT} + 19.3 \quad (R^2=0.989 \ 39); \quad (19)$$

还原糖生成 5-羟甲基糠醛动力学方程式为

$$\ln k_2 = -\frac{84.2}{RT} + 10.0 \quad (R^2=0.946 \ 63)。 \quad (20)$$

加入 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂后，纤维素降解反应活化能和 5-HMF 生成反应活化能都有所降低。这说明该催化剂对催化纤维素降解生成还原糖和催化还原糖水解制备 5-HMF 都具有催化效果。这是因为 ZrO_2 本身属于碱性化合物，对于葡萄糖异构化生成果糖具有催化效果^[32-33]，改变了葡萄糖合成 5-HMF 的路径，而由果糖制备 5-HMF 所需的能量比由葡萄糖制备 5-HMF 所需的能量要少；同时负载 SO_4^{2-} 后的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化剂具有酸性，纤维素在酸性条件下更容易降解生成葡萄糖，且果糖在固体酸催化作用下更容易合

成 5-HMF^[33]。从而达到降低纤维素降解活化能和还原糖生成 5-HMF 活化能并提高 5-HMF 产率的效果。

4 结论

本研究探索了棉秆水热法制备 5-HMF 的各操作条件（如反应温度、反应时间、催化剂类型及其用量）对该反应的影响，并且研究了催化剂存在与否时棉秆水热法制备 5-HMF 的动力学参数，得到以下结论。

1) 随着反应温度的升高和反应时间的延长，纤维素的降解率不断提高。

2) 5-HMF 产率随反应温度的升高而不断提高，随反应时间的延长先增高而后降低，在 90 min 时达到最大值。

3) 本实验中所选取的催化剂对纤维素的降解和 5-HMF 的生成均具有促进作用，其中 $n(\text{Zr}):n(\text{Zn})=7:3$ 的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-ZnO}$ 催化剂对纤维素的降解效果最好，且 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-ZnO}$ 对催化纤维素降解和 5-HMF 合成的综合效果最好，既可使纤维素几乎完全降解，也可使 5-HMF 的产率最大化。5-HMF 产率最高可达 25.3%，相同条件下较无催化剂可提高 79.4%。

4) 在本实验条件下，棉秆水热法制备 5-HMF 的最佳操作条件为：反应温度为 230°C ，反应时间 90 min，采用 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 作为催化剂，其添加质量分数为 20%。此时得到的纤维素的降解率为 94.43%，5-HMF 的产率为 25.3%。

5) 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 存在与否时棉秆水热法制备 5-羟甲基糠醛的动力学参数，结果表明：加入催化剂后，纤维素降解的活化能由 $106.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降低至 $96.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而 5-HMF 生成的活化能由 $119.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 降低至 $84.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参考文献：

- [1] Chheda J N, Huber G W, Dumesic J A, et al. Liquid-Phase Catalytic Processing of Biomass-Derived Oxygenated Hydrocarbons to Fuels and Chemicals[J]. *Angew. Chem. Int. Edit.*, 2007, 46 (38): 7164-7183.
- [2] Chheda J N, Román-Leshkov Y, Dumesic J A. Production of 5-Hydroxymethylfurfural and Furfural by Dehydration of Biomass-Derived mono- and Poly-Saccharides[J]. *Green Chem.*, 2007, 9 (4): 342-350.
- [3] 岑沛霖, 穆江华, 赵春晖, 等. 从可再生资源获得新型绿色“平台化合物”乙酰丙酸的研究与开发[J]. *生物加工过程*, 2003, 1 (1): 17-22.
Cen Peilin, Mu Jianghua, Zhao Chunhui, et al. Research

- and Development on Levulinic Acid—a New-Type Green “Platform Chemical” From Renewable Resources[J]. *Chinese Journal of Bioprocess Engineering*, 2003, 1(1): 17–22.
- [4] 常春, 马晓建, 岑沛霖. 新型绿色平台化合物乙酰丙酸的生产及应用研究进展[J]. *化工进展*, 2005, 24(4): 350–356.
- Chang Chun, Ma Xiaojian, Cen Peilin. Advances in Production and Application of Levulinic Acid: New Type Green Platform Chemical[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2005, 24(4): 350–356.
- [5] 蔡磊, 吕秀阳, 何龙, 等. 新平台化合物乙酰丙酸制备方法研究进展[J]. *现代化工*, 2003, 23(4): 14–16.
- Cai Lei, Lü Xiuyang, He Long, et al. Review on Preparation Methods of Levulinic Acid, a New Platform Chemical[J]. *Modern Chemical Industry*, 2003, 23(4): 14–16.
- [6] 王军, 张春鹏, 欧阳平凯. 5-羟甲基糠醛制备及应用的研究进展[J]. *化工进展*, 2008, 27(5): 702–707.
- Wang Jun, Zhang Chunpeng, Ouyang Pingkai. Advances in Production and Application of 5-Hydroxymethyl Furfural [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2008, 27(5): 702–707.
- [7] Neyrete C, Cottier L, Nigay H. New Process for the Preparation of 5-Hydroxymethylfurfural by Thermal Degradation of Saccharides[P]. FR 2664273, 1992–10–10.
- [8] Seri K, Sakaki T. Catalytic Activity of Lanthanide (III) Ions for Dehydration of D-Glucose to 5-(Hydroxymethyl) Furfural [J]. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 1996, 112(2): 1163–1165.
- [9] Benvenuti F, Carlini C, Patrono P. Heterogeneous Zirconium and Titanium Catalysts for the Selective Synthesis of 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde From Carbohydrates [J]. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2000, 193(1): 147–153.
- [10] Asghari F S, Yoshida H. Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethyl-Furfural in Sub-Critical Water Over Heterogeneous Zirconium-Phosphate Catalysts[J]. *Carbohydr. Res.*, 2006, 341(14): 2379–2387.
- [11] Carlini C, Patrono P, Galletti A M G, et al. Heterogeneous Catalysts Based on Vanadyl Phosphate for Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethyl-2-Furaldehyde[J]. *Appl. Catal. A-Gen.*, 2004, 275(1): 111–118.
- [12] Rigal L, Gorrion J P, Gaset A. Optimization of the Conversion of D-Fructose to 5-Hydroxymethyl-2-Furancarboxaldehyde in a Water-Solvent-Ion Exchanger Triphasic System-Part I: Investigation of the Main Effects of the Major Parameters and of Their Interactions on the Reaction[J]. *Biomass*, 1985, 7(1): 27–45.
- [13] Momón L Y, Chheda J N, Dumesic J A. Phase Modifiers Promote Efficient Production of Hydroxymethylfurfural From Fructose[J]. *Science*, 2006, 312(5782): 1933–1937.
- [14] Moliner M, Roman-Leshkov Y, Davis M E. Tin-Containing Zeolites Are Highly Active Catalysts for the Isomerization of Glucose in Water[J]. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 2010, 107(14): 6164–6168.
- [15] Stahlberg T, S Rensen M G, Riisager A. Direct Conversion of Glucose to 5-(Hydroxymethyl)-Furfural in Ionic Liquids with Lanthanide Catalysts[J]. *Green Chem.*, 2010, 12(2): 321–325.
- [16] 董坤, 张泽会. 离子液体中木质素磺酸催化果糖制备5-羟甲基糠醛[J]. *有色金属科学与工程*, 2011, 2(2): 38–42.
- Dong Kun, Zhang Zehui. Production of 5-Hydroxymethylfurfural From Fructose Catalyzed by Lignosulfonic Acid in Ionic Liquid[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2011, 2(2): 38–42.
- [17] B F M Kuster, H S van der Baan. The Influence of the Initial and Catalyst Concentrations on the Dehydration of D-Fructose[J]. *Carbohydr. Res.*, 1977, 54(2): 165–176.
- [18] Antal M J, Mok W S L, Richards G N. Kinetic-Studies of the Reactions Ketoses and Aldoses in Water At High-Temperature I Mechanism of Formation of 5-(Hydroxymethyl)-2-Furaldehyde From D-Fructose and Fucose[J]. *Carbohydr. Res.*, 1990, 199(1): 91–109.
- [19] Moreau C, Durand R, Razigade S, et al. Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural Over H-Mordenites [J]. *Appl. Catal. A-Gen.*, 1996, 145(1/2): 211–224.
- [20] Tyrlik SK, Szerszen D, Olejnik M, et al. Selective Dehydration of Glucose to Hydroxymethylfurfural and a One-Pot Synthesis of a 4-Acetylbutyrolactone From Glucose and Trioxane in Solutions of Aluminium Salts[J]. *Carbohydr. Res.*, 1999, 315(3/4): 268–272.
- [21] Zhao H B, Holladay J E, Brown H, et al. Metal Chlorides in Ionic Liquid Solvents Convert Sugars to 5-Hydroxymethylfurfural[J]. *Science*, 2007, 316(5831): 1597–1600.
- [22] Moreau C, Durand R, Razigade S, et al. Dehydration of Fructose to 5-Hydroxymethylfurfural Over H-Mordenites [J]. *Appl. Catal. A-Gen.*, 1996, 145(1): 211–224.
- [23] Orozco A, Ahmad M, Rooney D, et al. Dilute Acid Hydrolysis of Cellulose and Cellulosic Bio-Waste Using a Microwave Reactor System[J]. *Process Saf. Environ.*, 2007, 85(B5): 446–449.
- [24] Helle S, Bennett N M, Lau K., et al. A Kinetic Model for Production of Glucose by Hydrolysis of Levoglucosan and Cellobiosan From Pyrolysis Oil[J]. *Carbohydr. Res.*, 2007, 342(16): 2365–2370.
- [25] 庞斐, 吕惠生, 张敏华. 亚临界水/二氧化碳中纤维素降解制备5-羟甲基糠醛的机理及动力学[J]. *化学反应工程与工艺*, 2007, 33(1): 55–60.
- Pang Fei, Lü Huisheng, Zhang Minhua. Mechanism and Kinetics of Cellulose Degradation to Produce 5-HMF in Subcritical Water/Carbon Dioxide[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2007, 33(1): 55–60.