

文章编号: 1008-1542(2024)03-0283-07

$Al_2(SO_4)_3$ 催化热解油转化生产酯类燃料

罗丹¹, 夏淑倩², 郭丽潇¹, 韩建荣³, 蒋可为¹, 郝全爱¹, 李娇¹

- 中国辐射防护研究院, 山西太原 030000;
- 天津大学化工学院, 天津 300072;
- 河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018)

摘要: 酸类、糖类等不稳定组分的存在是制约热解油直接用作生物燃料的主要因素。为了解决此问题, 提出采用 $Al_2(SO_4)_3$ 催化剂将这些不稳定成分酯化为燃料类化合物的途径。首先, 分别以单模型化合物左旋葡萄糖或乙酸为原料, 考察各种金属硫酸盐催化其转化制备乙酰丙酸乙酯或乙酸乙酯的能力, 筛选出催化性能最好的催化剂; 其次, 以左旋葡萄糖和乙酸的模型混合物为原料, 探究 $Al_2(SO_4)_3$ 催化同时转化制备酯类的最佳反应条件; 最后, 以真实热解油为原料, 验证 $Al_2(SO_4)_3$ 在最佳反应条件下催化酯化的可行性。结果表明, 酯化后热解油中大部分酸、糖、醛消失, 同时产生大量的酯和缩醛, 酯类和缩醛类占改性热解油总色谱面积的 39.5%。 $Al_2(SO_4)_3$ 能有效将热解油中的酸类、糖类等不稳定组分酯化为燃料类化合物, 可为热解油转化制备生物燃料提供借鉴。

关键词: 催化化学; 热解油; 乙酰丙酸乙酯; 乙酸乙酯; $Al_2(SO_4)_3$

中图分类号: O643.3 文献标识码: A DOI: 10.7535/hbkd.2024yx03007

Production of esters fuel from pyrolysis oil using $Al_2(SO_4)_3$ catalyst

LUO Dan¹, XIA Shuqian², GUO Lixiao¹, HAN Jianrong³, JIANG Kewei¹, HAO Quan'ai¹, LI Jiao¹

- China Institute for Radiation Protection, Taiyuan, Shanxi 030000, China;
- School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
- School of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: In this paper, a way that using $Al_2(SO_4)_3$ catalyst to esterify those labile components (such as acids and sugars) in pyrolysis oil into fuel compounds was proposed considering that their presences were the main factor restricting pyrolysis oil's direct use as biofuel. Firstly, various metal sulfates catalysts were screened for producing ethyl levulinate from model compound levoglucosan or for producing ethyl acetate from model compound acetic acid. Secondly, the optimal reaction conditions were investigated for producing esters from the model mixture of levoglucosan and acetic acid over $Al_2(SO_4)_3$

收稿日期: 2024-01-24; 修回日期: 2024-04-28; 责任编辑: 张士莹

基金项目: 国家“973”前期研究专项(2014CB260408); 国家自然科学基金(22206175)

第一作者简介: 罗丹(1991-), 女, 山西忻州人, 助理研究员, 博士研究生, 主要从事生物质转化、核设施退役与环境整治方面的研究。

通信作者: 夏淑倩, 教授。E-mail: shuqianxia@tju.edu.cn

韩建荣, 教授。E-mail: han_jianrong@126.com

罗丹, 夏淑倩, 郭丽潇, 等. $Al_2(SO_4)_3$ 催化热解油转化生产酯类燃料[J]. 河北科技大学学报, 2024, 45(3): 283-289.

LUO Dan, XIA Shuqian, GUO Lixiao, et al. Production of esters fuel from pyrolysis oil using $Al_2(SO_4)_3$ catalyst[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2024, 45(3): 283-289.

catalyst. Thirdly, the feasibility of producing esters from the real pyrolysis oil over $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ catalyst under the optimum reaction conditions was validated. The results showed the formation of significant amounts of esters and acetals accompanying the loss of labile acids, sugars and aldehydes. The esters and acetals accounted for 39.5% of the total GC-MS chromatographic area of the esterified pyrolysis oil. This indicated that $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ could effectively catalyse the esterification of those labile components in pyrolysis oil to fuel compounds, which could provide reference for producing biofuels from pyrolysis oil.

Keywords: catalytic chemistry; pyrolysis oil; ethyl levulinate; ethyl acetate; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

热解油是生物质在快速加热、中等温度(约 500 °C)和无氧条件下发生快速热裂解反应而制得的一种液体中间体^[1]。因具有“碳中和”、可再生等优点,热解油被认为是很有前景的生物燃料候选者^[2-4]。然而,热解油成分复杂,包括了几几乎所有种类的含氧有机物,如糖类、醛类、酮类、呋喃类、酸类、酚类以及其他具有多个官能团的有机物^[5],其中酸类、糖类等成分是制约热解油直接用作生物燃料的主要因素。酸类的存在会使热解油具有腐蚀性^[6],糖类的存在导致热解油不稳定^[7-8]。因此,将热解油中的这些不稳定成分转化为燃料类化合物是非常有必要的。

酯化反应是实现热解油中酸类、糖类等不稳定成分同时转化为燃料类化合物的有效途径。目前,国内外关于热解油中酸类、糖类酯化制备酯类燃料的研究多有报道^[9-13],但是大多数研究采用 Brønsted 酸类催化剂来催化反应,鲜有研究将其他酸类催化剂用于热解油的酯化反应。基于纤维素/多糖转化制备乙酰丙酸酯反应机理可知,具有 Brønsted 和 Lewis 双属性的酸类催化剂更有利于糖类酯化制备酯类燃料^[14-16]。因此,对具有 Brønsted 和 Lewis 双属性的酸类催化剂进行研究,探索其催化热解油中的酸类、糖类等物质酯化制备酯类燃料的潜力具有实用价值。

金属硫酸盐类^[17-19]是典型的具有 Brønsted 和 Lewis 双属性酸类催化剂,具有便宜、易得等优点。本文将金属硫酸盐类催化剂用于热解油中酸类、糖类等物质的酯化反应,考察不同种类金属硫酸盐催化单模型化合物左旋葡萄糖、乙酸转化为酯类的能力,探究 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 催化模型混合物左旋葡萄糖和乙酸转化生产酯类的最佳反应条件,通过真实热解油在最佳反应条件下的转化产酯类实验,评估其生产酯类燃料的潜力。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

左旋葡聚糖(>99%,质量分数,下同),卡博森斯化学科技(苏州)有限公司提供;乙醇(>99%)、乙酸(>99%)、乙酰丙酸(99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供;五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、十八水硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)、七水硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铁($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$),萨恩化学技术(上海)有限公司提供;硫酸(98%)、盐酸(36%~38%),天津市元立化工有限公司提供;乙酰丙酸乙酯(>99%)、乙酸乙酯(>99%)、5-乙氧基甲基糠醛(97%)、5-羟甲基糠醛(98%),天津希恩思生化科技有限公司提供;热解油,陕西瑛基量生物能源有限公司提供(由稻草秸秆在下行流化床装置上,于 500 °C 和 1.5~2.2 kPa 条件下发生快速热裂解反应而制得)。

100 mL 的高压间歇式反应釜,威海汇鑫化工机械有限公司提供;气相色谱仪,北京北分瑞利分析仪器(集团)有限责任公司提供;液相色谱仪,岛津仪器有限公司提供;气相色谱质谱联用仪,赛默飞世尔科技公司提供。

1.2 实验过程

1.2.1 反应过程

向反应釜中装入一定量的模型化合物(或模型混合物或热解油)、乙醇溶剂、酸性催化剂,然后密封反应釜,用氮气反复置换釜中的空气。向反应釜中充入 0.2 MPa 初始氮气,并启动加热搅拌,搅拌速度为 500 r/min,待反应釜加热到设定温度时开始记录反应时间。一定时间后,停止反应,将反应釜移出加热套、冷却至室温。拆釜,收集反应产物,进行分析。

1.2.2 产物分析

在以模型化合物或模型混合物为底物的实验中,采用气相色谱仪和液相色谱仪对反应产物进行分析。

具体而言,采用气相色谱仪测定液体产物中乙酰丙酸乙酯、乙酸乙酯这2种化合物的含量。气相色谱的运行条件如下:型号为FFAP(30 m \times 0.32 mm \times 0.5 μm)的毛细管柱,检测器和进样器的温度均为300 $^{\circ}\text{C}$,柱箱起始温度为55 $^{\circ}\text{C}$,保持5 min,然后升到230 $^{\circ}\text{C}$ (升温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$),再保持5 min。在测试过程中,选用1-辛醇作为内标物质,绘制其与2种化合物的标准曲线。采用液相色谱仪测定液体产物中左旋葡聚糖、乙酰丙酸、5-羟甲基糠醛、5-乙氧基甲基糠醛这4种化合物的含量。液相色谱的运行条件如下:型号为Aminex HPX-87H色谱柱,示差检测器,流动相为5 mmol/L的 H_2SO_4 水溶液,流速为0.5 mL/min,柱箱温度为60 $^{\circ}\text{C}$ 。产物产率的计算公式如下:

$$\text{产率} = (\text{产物的摩尔数} / \text{起始装入反应釜的反应物的摩尔数}) \times 100\%$$

在以真实热解油为底物的实验中,采用气相色谱质谱联用仪对反应前后的热解油进行分析。气相色谱质谱联用仪的分析条件与上述气相色谱仪相同,分析过程中采用GC-MS峰面积占比来粗略表示各组分的含量。

2 结果与讨论

2.1 原始热解油的组成

采用GC-MS和HPLC 2种方法对原始热解油进行成分分析,GC-MS分析结果见表1。

由表1可知,通过GC-MS可以检测到约68种物质。根据官能团分类,这68种物质又可以划分为酸类、糖类、醛类、酮类、缩醛类、醇类、酯类、酚类和呋喃类。每类物质的含量用GC-MS的峰面积百分比来粗略表示。其中,酸类和糖类含量丰富,二者合计占热解油总色谱面积的42.63%,说明这2类物质是热解油中的重要组成成分。通过GC-MS识别出来的酸类具体包括乙酸、丙酸、丁酸和N-乙酰甘氨酸等。其中,乙酸是含量占比最大的酸类物质,占热解油总色谱面积的10.29%。通过GC-MS识别出来的糖类具体包括1,4/3,6-二脱水- α -D-吡喃葡萄糖、左旋葡聚糖和2-脱氧-D-核糖等,其中,左旋葡聚糖是含量占比最大的糖类物质,占热解油总色谱面积的17.36%。

HPLC的分析结果示于表2。

由表2可知,通过HPLC可以检测到5种物质,分别是左旋葡聚糖、羟基乙醛、甲酸、乙酸、羟基丙酮。对这5种物质的含量通过绘制标准曲线进行准确测定发现,热解油中左旋葡聚糖、乙酸的含量分别为7.0%和3.0%。另外,在GC-MS检测中未发现甲酸,但在HPLC检测中发现了,这可能与甲酸沸点低有关。除左旋葡萄糖和乙酸外,通过GC-MS识别出来的其他酸和糖均无法通过HPLC检测到,这可能与它们含量低有关。综上,鉴于酸类和糖类在热解油中占比较大,乙酸和左旋葡糖分别是最具代表性的酸类物质和糖类物质,本文遴选二者为代表原始热解油的模型化合物,开展后续研究。

2.2 单模型化合物转化制酯

以单模型化合物左旋葡聚糖或乙酸为反应底物,比较 H_2SO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 等不同类型的酸性催化剂催化其转化制酯的能力,筛选出活性较好的催化剂,为后续模型混合物、原始热解油的转化实验提供借鉴。

2.2.1 左旋葡聚糖转化制乙酰丙酸乙酯

在左旋葡聚糖用量为2.16 mmol、乙醇用量为25 g、催化剂用量为1.44 mmol(基于 Me^{n+} 或 H^+)、反应温度为160 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间为3 h等其他条件固定的前提下,改变催化剂种类分别为 H_2SO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

表1 原始热解油GC-MS分析结果

Tab.1 GC-MS analysis results of raw pyrolysis oil

序号	组分	含量(峰面积占比)/%
1	酸类	22.17
2	糖类	20.46
3	醛类	4.38
4	酮类	9.01
5	缩醛类	4.49
6	醇类	1.01
7	酯类	5.44
8	酚类	22.46
9	呋喃类	10.09
10	未识别物质	0.49

表2 原始热解油的HPLC分析结果

Tab.2 HPLC analysis result of raw pyrolysis oil

序号	组分	质量分数/%
1	左旋葡聚糖	7.0
2	羟基乙醛	8.8
3	甲酸	1.1
4	乙酸	3.0
5	羟基丙酮	1.8

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 考察不同类型催化剂在左旋葡聚糖转化制乙酰丙酸乙酯反应中的催化性能, 结果见表 3。

表 3 各种酸性催化剂催化左旋葡聚糖转化制乙酰丙酸乙酯

Tab. 3 Levoglucosan conversion to ethyl levulinate over various acid catalysts

催化剂种类	左旋葡聚糖 转化率/%	乙酰丙酸乙酯 产率/%	乙酰丙酸 产率/%	5-乙氧甲基糠醛 产率/%	5-羟甲基糠醛 产率/%	乙醇溶液 pH 值
H_2SO_4	>99.0	47.2	10.3	7.0	0.1	-1.38
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	>99.0	27.5	8.6	2.9	0.1	0.42
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	>99.0	35.7	11.5	6.1	0.2	-0.62
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	97.5	0	0	1.1	0.1	2.36
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	>99.0	53.4	12.7	1.5	0.2	-0.37

由表 3 可知, 不同种类的金属硫酸盐表现出不同的催化活性, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 催化左旋葡聚糖转化分别产出 53.4%、35.7%、27.5% 和 0% 的乙酰丙酸乙酯。鉴于金属离子醇解会产生 Brønsted 酸位点, 测试了几种金属硫酸盐分别在乙醇溶剂中的 pH 值(见表 3)。结果表明: 各金属硫酸盐乙醇溶液的 pH 值排序为 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液的 pH 值高于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液, 这可能是导致 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 催化乙酰丙酸乙酯产率低于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 催化的原因, 低 pH 值意味着体系中会产生更多的 Brønsted 酸位点。

图 1 示出了左旋葡聚糖转化制备乙酰丙酸乙酯的反应路线。

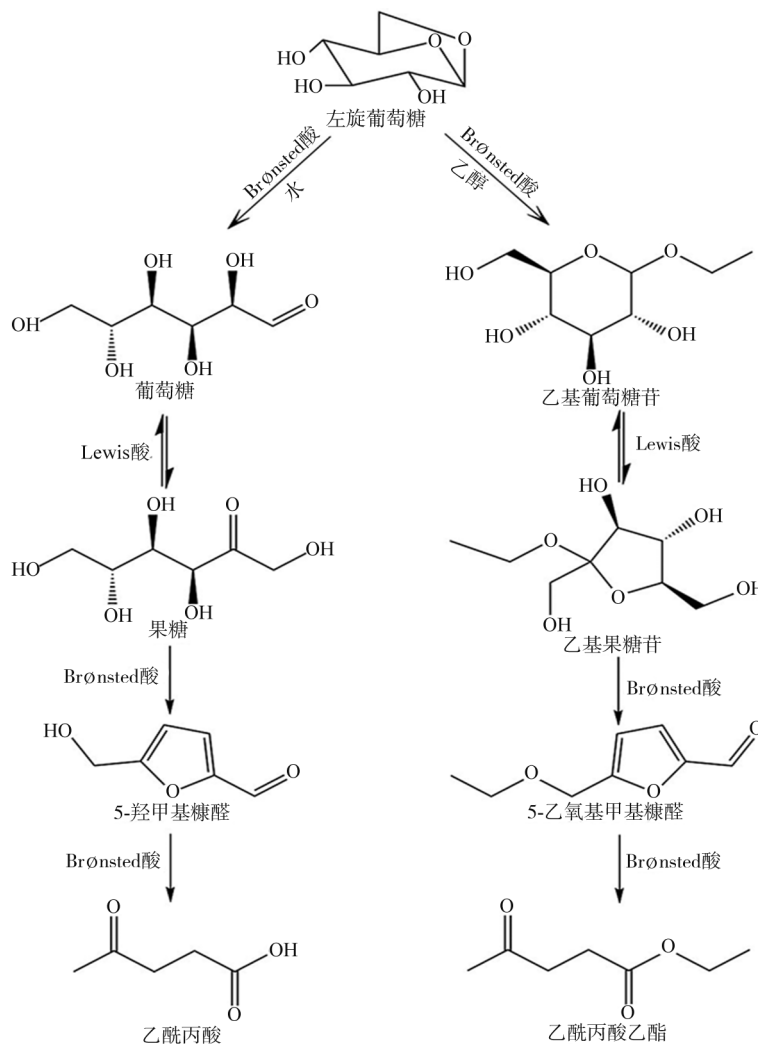


图 1 左旋葡聚糖转化制备乙酰丙酸乙酯的反应路线

Fig. 1 Reaction route for the conversion of levoglucosan to ethyl acetate

根据图1展示的左旋葡聚糖转化制乙酰丙酸乙酯的反应路线可知,更多的 Brønsted 酸位点有利于左旋葡聚糖的醇解和乙基果糖苷/5-乙氧基甲基糠醛的脱水反应。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 乙醇溶液的 pH 值低于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 乙醇溶液,却不会导致 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 催化下乙酰丙酸乙酯产率高于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 催化下的产率。这可能归因于不同金属离子的内在属性不同,金属离子会提供 Lewis 酸位点,并在葡萄糖/乙基葡萄糖苷向果糖/乙基果糖苷异构化的过程中发挥重要作用。另外, H_2SO_4 催化左旋葡聚糖转化会产出 47.2% 的乙酰丙酸乙酯,该产率低于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 催化下的乙酰丙酸乙酯产率。这可能归因于 H_2SO_4 类酸性催化剂只能提供单一的 Brønsted 酸位点,而 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 可以同时提供 Brønsted 和 Lewis 酸位点。基于上述结果可知,将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 确定为左旋葡聚糖转化制乙酰丙酸乙酯反应的催化剂较为合适。

2.2.2 乙酸转化制乙酸乙酯

在乙酸用量为 2.5 mmol、乙醇用量为 25 g、催化剂用量为 1.44 mmol(基于 Me^{n+} 或 H^+)、反应温度为 120 °C、反应时间为 3 h 等其他条件固定的前提下,改变催化剂种类分别为 H_2SO_4 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,考察不同类型催化剂在乙酸转化制乙酸乙酯反应中的催化性能,结果见表4。

由表4可知,不同类型催化剂作用下乙酸乙酯的产率排序为 $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} > \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。该排序与各催化剂乙醇溶液的 pH 值排序一致,也进一步证实了乙酸转化制乙酸乙酯的反应是在 Brønsted 酸位点上进行的。催化剂乙醇溶液的 pH 值越小,Brønsted 酸位点越多,越有利于乙酸乙酯的生成。鉴于 H_2SO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 催化下乙酸乙酯的产率均 $>93\%$,可以考虑将这3种催化剂中的任一种选作乙酸转化制乙酸乙酯反应的催化剂。结合左旋葡聚糖转化制乙酰丙酸乙酯反应的需求,推荐将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 选为催化剂,并用于后续模型混合物、原始热解油的转化实验。

表4 各种酸性催化剂催化乙酸转化制乙酸乙酯

Tab.4 Acetic acid conversion to ethyl acetate over various acid catalysts

催化剂种类	乙酸转化率/%	乙酸乙酯产率/%
H_2SO_4	>99	96.2
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	47.3	45.7
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	>99	94.5
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20.1	19.4
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	>99	93.6

2.3 模型混合物转化制酯

在催化剂种类确定的基础上,以模型混合物左旋葡聚糖和乙酸为反应底物,考察反应温度、反应时间、催化剂用量等不同条件对转化制酯的影响,找出生产酯的最佳反应条件,为原始热解油转化制酯提供参考。

2.3.1 反应温度的影响

在左旋葡聚糖用量为 2.16 mmol、乙酸用量为 2.5 mmol、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 用量为 0.48 g、乙醇用量为 25 g、反应时间为 3 h 等其他条件固定的前提下,改变反应温度分别为 120、140、160、180、200 °C,考察不同反应温度对左旋葡聚糖和乙酸模型混合物转化制酯的影响,结果如图2所示。

由图2可知:乙酰丙酸乙酯产率随反应温度的升高呈现出先增加到最大值 51.2%(当反应温度为 160 °C)然后略微减小的趋势,可能是因为乙基葡萄糖苷向 5-乙氧基甲基糠醛/乙酰丙酸乙酯的转化需要在较高温度(≥ 150 °C)下进行^[10],而高温会引发更多的副反应,这意味着反应温度在左旋葡聚糖转化制乙酰丙酸乙酯的反应中起重要作用;乙酸乙酯产率在 120 °C 低温下已高达 93.6%,随着反应温度的进一步升高略有减小,但在 ≤ 180 °C 温度下仍保持在 90%,这说明乙酸转化制乙酸乙酯的反应远比左旋葡聚糖转化制乙酰丙酸乙酯的反应容易进行。基于上述结果可知,将反应温度确定为 160 °C 较为合适。

2.3.2 反应时间的影响

在左旋葡聚糖用量为 2.16 mmol、乙酸用量为 2.5 mmol、催化剂 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 用量为 0.48 g、

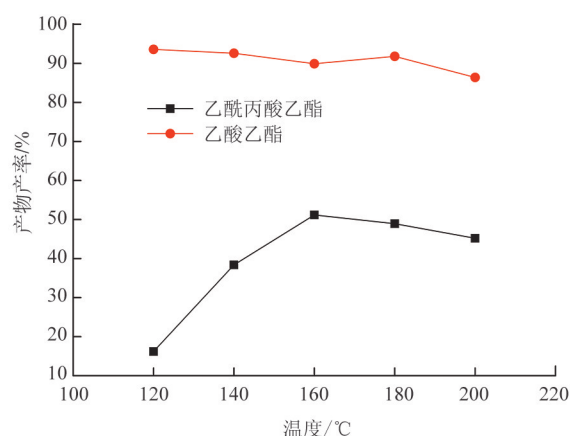


图2 反应温度的影响

Fig.2 Effect of reaction temperature

乙醇用量为 25 g、反应温度为 160 °C 等其他条件固定的前提下,改变反应时间分别为 1、2、3、4、5 h,考察不同反应时间对左旋葡聚糖和乙酸模型混合物转化制酯的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可知:乙酰丙酸乙酯的产率在反应 1 h 后已显著增加到了 42.2%,随反应时间的进一步延长略有增加,并在反应 4 h 后达到最大值 53.9%;乙酸乙酯的产率在反应 1 h 后已高达 88%,随反应时间的进一步延长变化很小,在 88%~93% 的范围内波动。基于上述结果可知,将反应时间确定为 4 h 较为合适。

2.3.3 催化剂用量的影响

在左旋葡聚糖用量为 2.16 mmol、乙酸用量为 2.5 mmol、乙醇用量为 25 g、反应温度为 160 °C、反应时间为 4 h 等其他条件固定的前提下,改变 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 用量分别为 0.13、0.21、0.29、0.48、0.72 g,考察催化剂不同用量对左旋葡聚糖和乙酸模型混合物转化制酯的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,乙酰丙酸乙酯产率随 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 用量的增加呈现出先明显增加,达到最大值(用量为 0.48 g 时)后又减小的趋势。这一现象^[17]可能归因于 2 点:一是较高用量的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 会催化反应物或中间体向腐殖酸转化;二是在较高用量的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 存在下,乙酰丙酸乙酯可能会进一步转化为其他副产物。乙酸乙酯的产率随 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 用量的增加变化不大,始终在 93% 左右波动。基于上述结果可知,将 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 用量确定为 0.48 g 较为合适。

2.4 原始热解油转化制酯

选择以上确定的最佳反应条件(160 °C, 4 h, 5 g 原始热解油, 0.48 g 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 25 g 乙醇),对原始热解油进行转化实验,考察其转化制酯类的可行性。表 5、表 6 分别汇总了反应后热解油的 GC-MS 分析结果和 HPLC 分析结果。

对比表 2 和表 6 可以发现,反应使得热解油中的左旋葡聚糖含量从原始的 7.0% 显著下降到 0.47%,乙酸含量从原始的 3.0% 显著下降到 0.17%,二者的转化率均高达 90%,说明 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 在真实热解油这种复杂体系酯化的过程中仍然具有良好的催化性能,可以实现对热解油中代表性酸、糖类的有效酯化。对比表 1 和表 5 可以发现,反应后热解油中的总酸类峰面积占比从 22.17% 显著下降到 2.52%,总糖类峰面积占比从 20.46% 显著下降到 5.44%,相应地酯类峰面积占比从 5.44% 显著上升到 28.84%。反应不仅使热解油中的酯类含量增加,而且使其中的酯类种类也显著增加了。相比于原始热解油,反应后热解油中的酯类除了增加乙酸乙酯、乙酰丙酸乙酯外,还增加了一系列来源于 C_3 — C_6 化合物、 C_{16} 化合物、芳族化合物的乙酯和二乙酯。对比表 1 和表 5 还可以发现,反应后热解油中的醛类峰面积占比显著减少,相应地缩醛类峰面积占比显著增加。这可能归因于醛类与溶剂乙

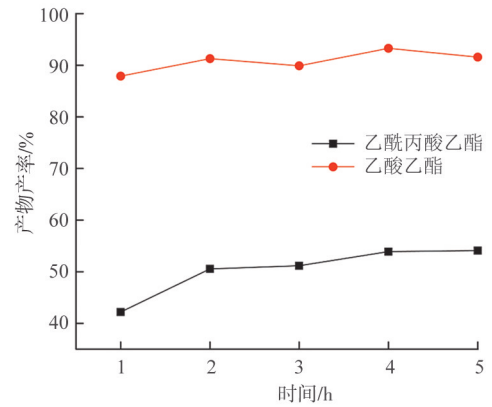


图 3 反应时间的影响

Fig. 3 Effect of reaction time

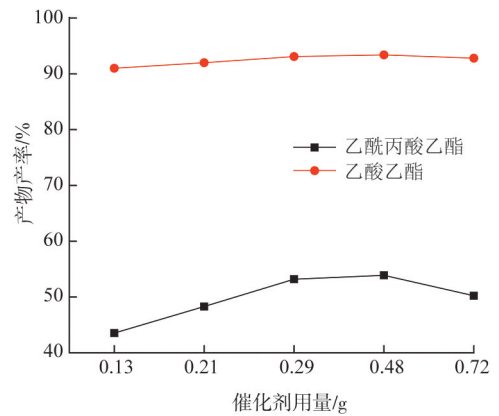


图 4 催化剂用量的影响

Fig. 4 Effect of catalyst dosage

表 5 改性热解油的 GC-MS 分析结果

Tab. 5 GC-MS analysis results of upgraded pyrolysis oil

序号	组分	含量(峰面积占比)/%
1	酸类	2.52
2	糖类	5.44
3	醛类	0.62
4	酮类	5.99
5	缩醛类	10.66
6	醇类	0.59
7	酯类	28.84
8	酚类	14.77
9	呋喃类	5.69
10	醚类	13.68
11	未识别物质	11.2

表 6 改性热解油的 HPLC 分析结果

Tab. 6 HPLC analysis result of upgraded pyrolysis oil

序号	组分	质量分数/%
1	左旋葡聚糖	0.47
2	羟基乙醛	0
3	甲酸	0.05
4	乙酸	0.17
5	羟基丙酮	0.45

醇之间的缩醛反应^[9, 20]。相比于原始热解油,反应后热解油中的缩醛类主要增加了乙醇醛缩二乙醇、1,1,2-三乙氧基乙烷,以及一些来源于 C_1 — C_4 化合物的二乙基缩醛。乙醇醛缩二乙醇、1,1,2-三乙氧基乙烷是羟基乙醛与乙醇发生缩醛反应后的产物。此外,从表 1 和表 5 的对比可以发现,反应后热解油中的酚类、呋喃类、酮类峰面积占比也略有下降,但未检测到相应的反应产物。这可能与这些物质参与聚合,反应后观察到有部分结焦有关。基于上述结果可知,使用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 催化剂可将原始热解油中的酸类、糖类、醛类等不稳定成分转化为酯类、缩醛类等燃料添加剂,这 2 类产物占改性热解油总色谱面积的 39.5%。

3 结 语

将热解油中不稳定成分转化为燃料类化合物对于热解油转化制备生物燃料具有重要意义。本文探索了具有 Brønsted 和 Lewis 双属性的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 催化热解油中占比较大的酸类和糖类 2 类不稳定成分转化制酯类燃料的潜力。结果表明, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 的双酸位点属性不仅使单模型化合物左旋葡聚糖转化产出高产率的乙酰丙酸乙酯,而且使热解油转化产出一定量的酯类、缩醛类等燃料化合物。本研究有望为未来利用热解油转化制备生物燃料提供借鉴。未来需对 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 催化剂的回收问题进行更为深入的研究。

参考文献/References:

- [1] IBRAHIM A, ELSAYED I, HASSAN E B. Catalytic upgrading of rice straw bio-oil via esterification in supercritical ethanol over bimetallic catalyst supported on rice straw biochar[J]. *Energies*, 2024. DOI:10.3390/en17020407.
- [2] LI Lu, YAN Bin, LI Huaxiao, et al. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ as catalyst for upgrading of pyrolysis oil by esterification[J]. *Fuel*, 2018, 226:190-194.
- [3] LIU Xiaoqing, CHEN Zhijie, LU Shun, et al. Heterogeneous photocatalytic conversion of biomass to biofuels:A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023. DOI:10.1016/j.cej.2023.146794.
- [4] AHAMED T S, ANTO S, MATHIMANI T, et al. Upgrading of bio-oil from thermochemical conversion of various biomass-mechanism, challenges and opportunities[J]. *Fuel*, 2021. DOI:10.1016/j.fuel.2020.119329.
- [5] HUBER G W, IBORRA S, CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(9):4044-4098.
- [6] SUI Haiqing, SHAO Jingai, AGBLEVOR F A, et al. Fractional condensation and aging of pyrolysis oil from cotton stalk[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2023. DOI:10.1016/j.biombioe.2023.106837.
- [7] XU Jie, BRODU N, ABDELOUAHED L, et al. Investigation of the combination of fractional condensation and water extraction for improving the storage stability of pyrolysis bio-oil[J]. *Fuel*, 2022. DOI:10.1016/j.fuel.2021.123019.
- [8] CAI Junmeng, RAHMAN M M, ZHANG Shukai, et al. Review on aging of bio-oil from biomass pyrolysis and strategy to slowing aging[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(15):11665-11692.
- [9] LI Xiang, GUNAWAN R, LIEVENS C, et al. Simultaneous catalytic esterification of carboxylic acids and acetalisation of aldehydes in a fast pyrolysis bio-oil from mallee biomass[J]. *Fuel*, 2011, 90(7):2530-2537.
- [10] HU Xun, LI Chunzhu. Levulinic esters from the acid-catalysed reactions of sugars and alcohols as part of a bio-refinery[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(7):1676-1679.
- [11] WESTERHOF R J M, OUDENHOVEN S R G, HU Xun, et al. Biofuel and methyl levulinate from biomass - derived fractional condensed pyrolysis oil and alcohol[J]. *Energy Technology*, 2017, 5(1):205-215.
- [12] PRASERTPONG P, LIPP J, DONG A, et al. Heterogenization of a tungstosilicic acid catalyst for esterification of bio-oil model compound[J]. *Catalysts*, 2022. DOI:10.3390/catal13010038.
- [13] KADARWATI S, APRILIANI E, ANNISA R N, et al. Esterification of bio-oil produced from sengon (paraserianthes falcataria) wood using indonesian natural zeolites[J]. *International Journal of Renewable Energy Development*, 2021, 10(4):747-754.
- [14] KRISHNASAMY K, ASMADI M, ZAINOL M M, et al. Dual-acidity catalysts for alkyl levulinate synthesis from biomass carbohydrates:A review[J]. *BioEnergy Research*, 2024. DOI:10.1007/s12155-024-10726-7.
- [15] DAI Jun, PENG Lincai, LI Hui. Intensified ethyl levulinate production from cellulose using a combination of low loading H_2SO_4 and $\text{Al}(\text{OTf})_3$ [J]. *Catalysis Communications*, 2018, 103:116-119.
- [16] JIANG Lingyun, ZHOU Lipeng, CHAO Jinyu, et al. Direct catalytic conversion of carbohydrates to methyl levulinate: synergy of solid Brønsted acid and Lewis acid[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220:589-596.
- [17] ZHOU Lipeng, ZOU Haojie, NAN Jiaxu, et al. Conversion of carbohydrate biomass to methyl levulinate with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ as a simple, cheap and efficient catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 50:13-16.
- [18] AGUILAR M M, DURET X, GHISLAIN T, et al. Production of fuel additives by direct conversion of softwood bark using a cheap metal salt[J]. *Energy Conversion and Management: X*, 2021. DOI:10.1016/j.ecmx.2020.100049.
- [19] JEONG G T, KIM S K. Hydrothermal conversion of microalgae chlorella sp. into 5-hydroxymethylfurfural and levulinic acid by metal sulfate catalyst[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2021. DOI:10.1016/j.biombioe.2021.106053.
- [20] LOHITHARN N, SHANKS B H. Upgrading of bio-oil:Effect of light aldehydes on acetic acid removal via esterification[J]. *Catalysis Communications*, 2009, 11(2): 96-99.