

Zn - Ca - Fe 氧化物催化水解微晶纤维素

张 帆^{1,2}, 邓 欣², 方 真², 曾虹燕¹, 田霄飞², Janusz A. Kozinski³

(1. 湘潭大学 化工学院, 湖南 湘潭 411105; 2. 中国科学院 西双版纳热带植物园生物能源组, 云南 昆明 650223;

3. York University, Department of Earth and Space Science and Engineering, Toronto, Canada M3J1P3)

[摘要] 以尿素为沉淀剂制备了一系列复合金属沉淀物, 将其在高温条件下煅烧获得一系列复合金属氧化物固体催化剂, 并将其用于催化微晶纤维素的水解反应; 考察了反应温度、反应时间、搅拌转速、催化剂用量和微晶纤维素用量对反应的影响。实验结果表明, 在反应温度 160 ℃、反应时间 20 h、搅拌转速 400 r/min、微晶纤维素 2.0 g、Zn - Ca - Fe 氧化物 0.9 g 和 H₂O 200 mL 的条件下, 微晶纤维素的转化率高达 42.56%, 葡萄糖的收率为 69.20%, 且微晶纤维素水解液为中性溶液。在相同反应条件下, Zn - Ca - Fe 氧化物可重复使用 5 次, 其催化活性无明显降低。

[关键词] 微晶纤维素; 催化水解; 锌 - 钙 - 铁氧化物催化剂

[文章编号] 1000 - 8144(2011)01 - 0043 - 06

[中图分类号] TQ 230.2

[文献标识码] A

Hydrolysis of Microcrystalline Cellulose over Zn-Ca-Fe Oxide Catalyst

Zhang Fan^{1,2}, Deng Xin², Fang Zhen², Zeng Hongyan¹, Tian Xiaofei², Janusz A. Kozinski³

(1. School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan Hunan 411105, China;

2. Biomass Group, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650223, China;

3. York University, Department of Earth and Space Science and Engineering, Toronto, Canada M3J1P3)

[Abstract] A series of composite metal oxides were prepared through coprecipitation with urea as a precipitator and calcination at high temperature, and were used as catalysts in hydrolysis of microcrystalline cellulose to glucose. Performances of the catalysts in the hydrolysis were tested. Results showed that Zn-Ca-Fe oxide was an excellent catalyst. Under the reaction condition of temperature 160 ℃, reaction time 20 h, stirring speed 400 r/min, microcrystalline cellulose dosage 2.0 g, Zn-Ca-Fe oxide catalyst dosage 0.9 g and H₂O 200 mL, conversion of microcrystalline cellulose and yield of glucose in the hydrolysis were 42.56 % and 69.20 %, respectively. The hydrolysate solution was still neutral after the reaction. The Zn-Ca-Fe oxide could be reused for 5 times under the above conditions without obvious catalyst deactivation.

[Keywords] microcrystalline cellulose; catalytic hydrolysis; Zn-Ca-Fe oxide catalyst

由于化石能源逐渐枯竭、能源需求不断增加和环境保护日益重要, 人们已经认识到寻求清洁、可再生资源的迫切性。纤维素是最丰富的生物质资源, 由于其可再生和无污染等特点, 有效利用纤维素不仅能带来巨大的经济效益, 还能带来巨大的社会效益。在纤维素转化为化学产品、燃料乙醇、食品和医药等产品的过程中, 将其高效水解为葡萄糖的技术最为关键^[1-3]。

目前, 国内外研究者利用酶^[4-5]、超临界水^[6-7]、无机酸^[8-9]和碱^[10]、离子液体^[11]、金属盐溶液^[12-14]和固体催化剂^[15]对纤维素进行水解。纤维素酶水解纤维素的成本较高, 且酶易失活; 在超

临界条件下水解纤维素的反应温度较高, 且水解液的成分比较复杂; 在以无机酸和碱溶液、离子液体及金属盐溶液为催化剂催化水解纤维素的过程中, 催化剂的分离较为困难; 由于固体催化剂在水解纤维素过程中具有活性高、易分离且可重复使用等特点, 所以其制备和应用逐渐引起国内外研究者的重

[收稿日期] 2010 - 08 - 13; [修改稿日期] 2010 - 09 - 30。

[作者简介] 张帆(1985—), 男, 吉林省磐石市人, 硕士生, 电话 0871 - 5190637, 电邮 zhangfan226@126.com。联系人: 方真, 电邮 zhenfang@xtbg.ac.cn。

[基金项目] 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KSCX2 - YW - G - 075); 国家自然科学基金资助项目(21076220)。

视^[16-18]。马现刚等^[19]研究表明, $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂可重复用于纤维素的水解反应, 但纤维素的水解率较低且反应温度较高; Onda 等^[20] 研究表明, $\text{AC-SO}_3\text{H}$ 催化剂 (AC 为活性炭) 可使纤维素的转化率达到 40% 左右, 但纤维素需要预处理, 且纤维素水解液呈酸性等因素使得该催化剂的应用受到限制。

本工作以尿素为沉淀剂制备了一系列复合金属沉淀物, 将其在高温条件下煅烧获得一系列复合金属氧化物固体催化剂, 并将其用于催化微晶纤维素的水解反应, 考察了反应温度、反应时间、搅拌转速、催化剂用量和微晶纤维素用量对反应的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

以分析纯的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、尿素和去离子水为原料, 用适量的去离子水将金属盐和尿素溶解, 配成 $c(\text{Zn}^{2+}):c(\text{Ca}^{2+}):c(\text{Fe}^{3+})=1:1:1$ 、 $n(\text{尿素}):n(\text{NO}_3^-)=3:1$ 、 $n(\text{尿素}):n(\text{H}_2\text{O})=1:10$ 的混合溶液, 待所选金属盐完全溶解后, 将溶液倒入安装有冷凝装置的三口烧瓶中, 然后将三口烧瓶浸入 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 的油浴中并均匀搅拌盐溶液, 恒温反应 10 h。将反应液倒出并在 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 下静置 10 h, 将沉淀物洗涤至中性, 再将其过滤并烘干, 将干燥的滤饼研磨成粉末并在高温下煅烧, 所得产物即为 Zn-Ca-Fe 氧化物固体催化剂。

Zn-Fe 氧化物、 Mg-Fe 氧化物、 Ca-Fe 氧化物、 Zn-Mg-Fe 氧化物的制备方法与 Zn-Ca-Fe 氧化物的制备方法相同。在催化剂的制备过程中, 所配制的混合盐溶液中各种金属离子的浓度相等。

1.2 微晶纤维素的水解

采用磁力搅拌高压反应釜进行微晶纤维素的水解反应。首先将适量微晶纤维素、催化剂和去离子水加入反应釜中, 通 30 min 高纯 N_2 排除反应釜中的空气, 然后加热使温度迅速升至预定值并开始

计时。反应结束后, 通过滤膜 ($0.22\text{ }\mu\text{m}$) 将微晶纤维素水解液与催化剂和未水解的微晶纤维素分离, 分离得到的微晶纤维素水解液用于纤维素转化率和葡萄糖收率的测定。高温灼烧催化剂以除去其中未水解的微晶纤维素, 以备再次使用^[21]。

1.3 分析方法

用岛津公司 TOC-VE 型总有机碳分析仪测定微晶纤维素水解液中有机碳的含量; 用岛津公司 LC-20A 型高效液相色谱仪定量测定微晶纤维素水解液中葡萄糖的含量, 分析条件: 流动相为超纯水, 泵流量 1.00 mL/min , 色谱柱温度 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 检测器温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 进样量 $20\text{ }\mu\text{L}$ 。

用式(1)计算微晶纤维素的转化率 (X):

$$X = m_h/m_c \times 100\% \quad (1)$$

式中, m_h 为微晶纤维素水解液中的含碳量, mg ; m_c 为微晶纤维素原料中的含碳量, mg 。

用式(2)计算葡萄糖的收率 (Y):

$$Y = m_g/m_h \times 100\% \quad (2)$$

式中, m_g 为微晶纤维素水解液中葡萄糖的含碳量, mg 。

2 结果与讨论

2.1 反应机理

纤维素是由数千个葡萄糖分子聚合而成的多糖, 其分子式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ (n 为分子聚合度), 分子聚合度一般在 10 000 以上。纤维素通过 $\beta-1,4$ 糖苷键 (C-O-C) 相互连接形成, 由于纤维素结构中 C-O-C 键的键能比 C-C 键的键能弱^[22], 所以在适当的催化剂、温度和时间条件下, 纤维素中的 $\beta-1,4$ 糖苷键可发生水解反应, 从而降低分子聚合度生成葡萄糖。纤维素的水解反应见图 1。若纤维素水解过程中水解温度过高和反应时间过长, 或使用的催化剂选择性较差, 纤维素会转化生成糖醛类 (如糠醛、羟甲基糠醛) 和有机酸 (如乙酸、甲酸) 等物质。

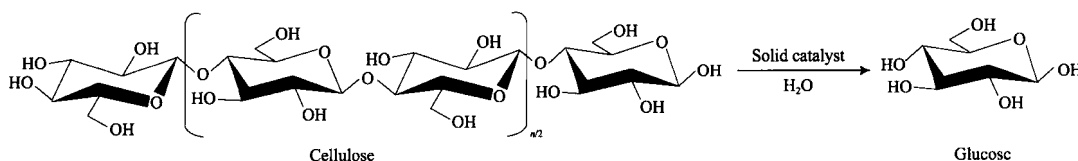


图 1 纤维素的水解反应

Fig. 1 Hydrolysis of cellulose.

Zn-Ca-Fe 氧化物催化纤维素水解时, 在合适的水解温度、反应时间等条件下, 可选择性地催

化 $\beta-1,4$ 糖苷键水解, 使得纤维素逐渐水解成葡萄糖。由于 Zn-Ca-Fe 氧化物对 $\beta-1,4$ 糖苷键

的催化作用较为专一,所以用该催化剂催化水解纤维素时,纤维素的转化率和葡萄糖的收率均较高。

2.2 催化剂种类对微晶纤维素水解效果的影响

在催化剂的筛选过程中,以 Onda 等^[23]确定的纤维素水解条件作为初始反应条件。催化剂种类对微晶纤维素转化率和葡萄糖收率的影响见表 1。由表 1 可见,不使用催化剂(空白实验)时,微晶纤

维素的转化率仅为 3.02%,葡萄糖的收率为 0.35%;与空白实验相比,以 Mg - Fe 氧化物、Zn - Fe 氧化物和 Zn - Mg - Fe 氧化物为催化剂时,催化活性提高不明显;以 Ca - Fe 氧化物为催化剂时,微晶纤维素的转化率可达到 28.5%,但葡萄糖的收率仅为 20.3%;以 Zn - Ca - Fe 氧化物为催化剂时活性最高,微晶纤维素的转化率达到 34.12%,葡萄糖的收率高达 58.26%。

表 1 催化剂种类对微晶纤维素转化率和葡萄糖收率的影响
Table 1 Effects of catalyst types on conversion of microcrystalline cellulose(X) and yield of glucose(Y) in the hydrolysis

Catalyst	Without	Mg-Fe oxide	Zn-Fe oxide	Ca-Fe oxide	Zn-Mg-Fe oxide	Zn-Ca-Fe oxide
X, %	3.02	4.92	8.36	28.5	11.81	34.12
Y, %	0.35	1.52	3.76	20.3	14.64	58.26

Reaction conditions: microcrystalline cellulose 1.8 g, catalyst 2 g, H₂O 200 mL, stirring speed 300 r/min, 24 h, 150 ℃.

2.3 反应条件对微晶纤维素水解效果的影响

2.3.1 反应温度的影响

反应温度对微晶纤维素转化率和葡萄糖收率的影响见图 2。由图 2 可见,随反应温度的升高,微晶纤维素的转化率增加,葡萄糖的收率先增大后减小;当反应温度为 140 ℃时,纤维素转化率和葡萄糖收率均较低;反应温度为 160 ℃时,葡萄糖收率达到最大值;继续升高反应温度时,葡萄糖收率逐渐降低。这是由于随反应温度的升高,微晶纤维素转化的速率加快,但反应温度过高时,微晶纤维素水解产生的葡萄糖热解速率也逐渐加快,导致微晶纤维素水解液中葡萄糖的含量降低。所以,以 Zn - Ca - Fe 氧化物为催化剂时,选择反应温度为 160 ℃较适宜。

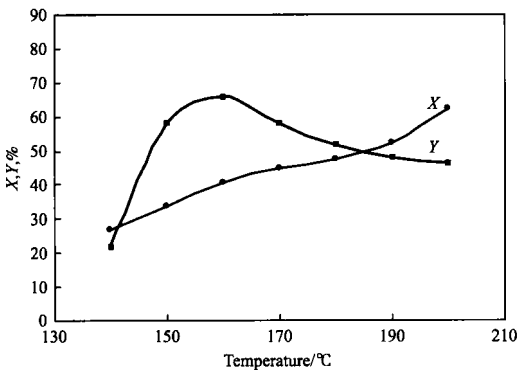


图 2 反应温度对微晶纤维素转化率和葡萄糖收率的影响
Fig.2 Effects of reaction temperature on X and Y.

Reaction conditions: microcrystalline cellulose 1.8 g, Zn-Ca-Fe oxide catalyst 2 g, H₂O 200 mL, stirring speed 300 r/min, 24 h.

2.3.2 反应时间的影响

反应时间对微晶纤维素转化率和葡萄糖收率的影响见图 3。由图 3 可见,微晶纤维素的转化率

随反应时间的延长而增加,反应 16 h 后微晶纤维素的转化率增幅缓慢,这是由于微晶纤维素内部结构比外部结构稳定,催化剂的活性中心与微晶纤维素内部的 β - 1,4 糖苷键较难接触,所以继续延长反应时间,微晶纤维素的转化率增幅很小。

由图 3 还可见,葡萄糖的收率随反应时间的延长先增大后减小,反应时间为 20 h 时葡萄糖的收率达到最大值,这是因为微晶纤维素水解获得的可溶性多聚糖继续水解生成葡萄糖,随反应时间的延长,葡萄糖在高温条件下逐渐热解成其他物质,当微晶纤维素水解反应时间为 20 h 时,葡萄糖的收率达到最大值。所以,以 Zn - Ca - Fe 氧化物为催化剂时,选择反应时间为 20 h 较适宜。

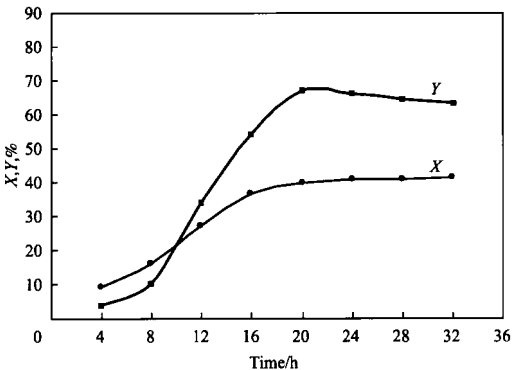


图 3 反应时间对微晶纤维素转化率和葡萄糖收率的影响
Fig.3 Effects of reaction time on X and Y.

Reaction conditions: microcrystalline cellulose 1.8 g, Zn-Ca-Fe oxide catalyst 2 g, H₂O 200 mL, stirring speed 300 r/min, 160 ℃.

2.3.3 搅拌转速的影响

搅拌转速对微晶纤维素转化率和葡萄糖收率的影响见图 4。由图 4 可见,搅拌转速对微晶纤维

素水解效果的影响较为显著,当搅拌转速为 0 时,微晶纤维素转化率和葡萄糖收率都较低;当搅拌转速为 100 r/min 时,微晶纤维素转化率和葡萄糖收率均明显增加;随搅拌转速的提高,微晶纤维素的转化率逐渐增加;当搅拌转速为 400 r/min 时,葡萄糖的收率达到最大值;之后继续提高搅拌转速,微晶纤维素的转化率无明显增加,但葡萄糖收率小幅降低,其原因可能是由于搅拌转速的提高增加了水解液中葡萄糖与反应釜内壁的接触频率,反应釜内壁的局部高温使葡萄糖热解为其他物质,导致微晶纤维素水解液中葡萄糖的含量降低。所以,选择搅拌转速为 400 r/min 较适宜。

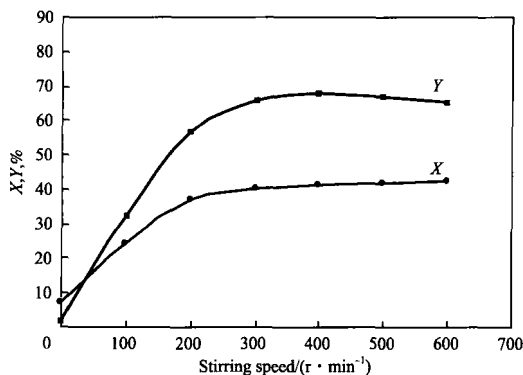


图 4 搅拌转速对微晶纤维素转化率和葡萄糖收率的影响

Fig. 4 Effects of stirring speed on X and Y.

Reaction conditions: microcrystalline cellulose 1.8 g, Zn-Ca-Fe oxide catalyst 2 g, H₂O 200 mL, 160 °C, 20 h.

2.3.4 催化剂用量的影响

催化剂用量对微晶纤维素转化率和葡萄糖收率的影响见图 5。

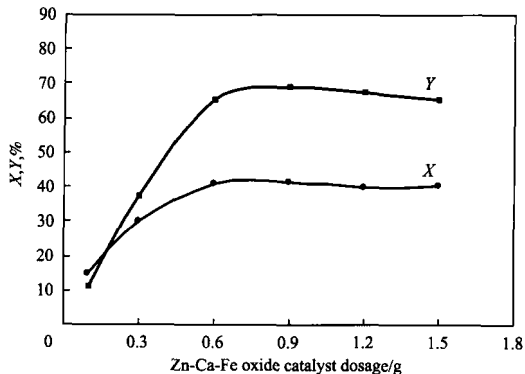


图 5 催化剂用量对微晶纤维素转化率和葡萄糖收率的影响

Fig. 5 Effects of the catalyst dosage on X and Y.

Reaction conditions: microcrystalline cellulose 1.8 g, H₂O 200 mL, 160 °C, 20 h, stirring speed 400 r/min.

由图 5 可见,当催化剂用量为 0.1 g 时,微晶纤维素转化率和葡萄糖收率均较低;随催化剂用量的

增加,微晶纤维素转化率和葡萄糖收率都明显增加;当催化剂用量为 0.9 g 时,微晶纤维素转化率和葡萄糖收率达到最大值;之后继续增加催化剂用量,葡萄糖收率有所下降,其原因是随催化剂用量的增加,过量的催化剂加快了微晶纤维素水解液中葡萄糖的热解速率。所以,选择 Zn - Ca - Fe 氧化物催化剂用量为 0.9 g 较适宜。

2.3.5 微晶纤维素用量的影响

微晶纤维素用量对微晶纤维素转化率和葡萄糖收率的影响见图 6。由图 6 可见,随微晶纤维素用量的增加,微晶纤维素转化率和葡萄糖收率均先增大后减小,当微晶纤维素用量为 2.0 g 时,微晶纤维素转化率和葡萄糖收率分别达到最大值 42.56% 和 69.20%。这是因为当催化反应中水用量确定时,微晶纤维素用量过少,催化剂很难与分散在水相中的微晶纤维素充分接触;当微晶纤维素用量过多时,催化剂的相对含量降低,使得催化剂与微晶纤维素接触不充分。因此,选取微晶纤维素用量为 2.0 g 较适宜。

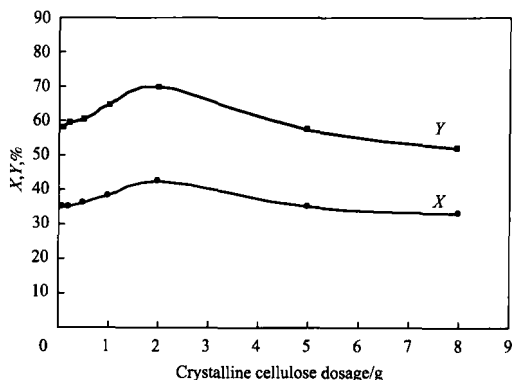


图 6 微晶纤维素用量对微晶纤维素转化率和葡萄糖收率的影响

Fig. 6 Effects of the microcrystalline cellulose dosage on X and Y.

Reaction conditions: Zn-Ca-Fe oxide catalyst 0.9 g, H₂O 200 mL, 160 °C, 20 h, stirring speed 400 r/min.

2.4 催化剂的重复使用性能

催化剂的重复使用性能见图 7。由图 7 可看出,催化剂重复使用 5 次时,微晶纤维素转化率和葡萄糖收率分别为 40.33% 和 64.39%;随催化剂重复使用次数的增加,微晶纤维素转化率和葡萄糖收率的降幅不大,其原因是由于 Zn - Ca - Fe 氧化物的结构较稳定和活性中心数没有减少,所以该催化剂具有较好的稳定性。

2.5 催化剂重复使用次数对微晶纤维素水解液 pH 的影响

催化剂重复使用次数对微晶纤维素水解液 pH

的影响见图8。由图8可见, Zn-Ca-Fe 氧化物的重复使用次数对微晶纤维素水解液的 pH 无明显影响, 由于微晶纤维素水解液为中性水溶液, 所以溶液的酸碱性对微晶纤维素的水解没有起到明显的促进作用, 在微晶纤维素水解过程中 Zn-Ca-Fe 氧化物作为催化剂起到了主要的催化作用, 但其催化反应机理有待于进一步研究。

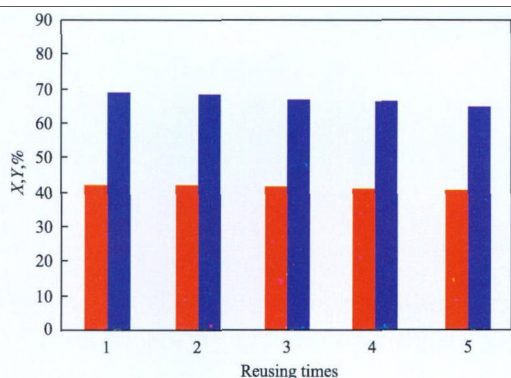


图7 催化剂的重复使用性能

Fig. 7 Reusability of the catalyst.

Reaction conditions: microcrystalline cellulose 2.0 g, Zn-Ca-Fe oxide catalyst 0.9 g, H₂O 200 mL, 160 °C, 20 h, stirring speed 400 r/min.

■ X; ■ Y

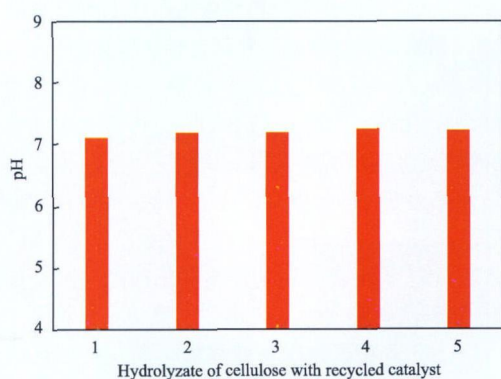


图8 催化剂重复使用次数对微晶纤维素水解液 pH 的影响

Fig. 8 Effect of the catalyst reusing times on pH of microcrystalline cellulose hydrolysate.

Reaction conditions referred to Fig. 7

3 结论

(1) Zn-Ca-Fe 氧化物催化剂对微晶纤维素的水解反应具有较好的催化效果, 在反应温度 160 °C、反应时间 20 h、搅拌转速 400 r/min、纤维素用量 2.0 g、催化剂用量 0.9 g 和 H₂O 200 mL 的条件下, 微晶纤维素的转化率高达 42.56%, 葡萄糖收率高达 69.20%。

(2) Zn-Ca-Fe 氧化物催化剂可重复使用 5

次, 其催化活性和葡萄糖收率均无明显降低。

(3) 重复使用的 Zn-Ca-Fe 氧化物催化剂催化微晶纤维素水解时微晶纤维素水解液为中性水溶液。

参 考 文 献

- [1] Zeng Hongyan, Deng Xin, Wang Yaju, et al. Preparation of Mg-Al Hydrotalcite by Urea Method and its Catalytic Activity for Transesterification [J]. *AIChE J*, 2009, **55**(5): 1229 - 1235.
- [2] Huber G W, Iborra S, Corma A. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering [J]. *Chem Rev*, 2006, **106**(9): 4044 - 4098.
- [3] Fang Zhen, Minowa Tomoaki, Fang Chun, et al. Catalytic Hydrothermal Gasification of Cellulose and Glucose [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, **33**(3): 981 - 990.
- [4] 张宇, 徐敬亮, 王琼. 纤维素酶水解棕榈壳制取乙醇研究 [J]. *农业工程学报*, 2006, **24**(10): 186 - 189.
- [5] 陈合, 张强. 菌酶共降解玉米秸秆的工艺研究 [J]. *农业工程学报*, 2008, **24**(3): 270 - 273.
- [6] Sasaki Mitsuru, Fang Zhen, Yoshiko Fukushima, et al. Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, **39**(8): 2883 - 2890.
- [7] Fang Zhen, Fang Chun. Complete Dissolution and Hydrolysis of Wood in Hot Water [J]. *AIChE J*, 2008, **54**(10): 2751 - 2758.
- [8] Zhao Haibo, Kwak Ja Hun, Wang Yong, et al. Effects of Crystallinity on Dilute Acid Hydrolysis of Cellulose by Cellulose Ball-Milling Study [J]. *Energy Fuels*, 2006, **20**(2): 807 - 811.
- [9] Sun Ye, Cheng J J. Dilute Acid Pretreatment of Rye Straw and Bermudagrass for Ethanol Production [J]. *Bioresour Technol*, 2005, **96**(14): 1599 - 1606.
- [10] Pavasars I, Hagberg J, Borén J. Alkaline Degradation of Cellulose: Mechanisms and Kinetics [J]. *J Polymer Environ*, 2003, **11**(2): 39 - 47.
- [11] Li Qiang, He Yucai, Xian Mo, et al. Improving Enzymatic Hydrolysis of Wheat Straw Using Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Methyl Imidazolium Diethyl Phosphate Pretreatment [J]. *Bioresour Technol*, 2009, **100**(14): 3570 - 3575.
- [12] 王树荣, 廖艳芬, 骆仲浚, 等. 氯化钾催化纤维素热裂解动力学研究 [J]. *太阳能学报*, 2005, **26**(4): 452 - 457.
- [13] Bicker M, Endres S, Ott L, et al. Catalytic Conversion of Carbohydrates in Subcritical Water: A New Chemical Process for Lactic Acid Production [J]. *J Mol Catal A: Chem*, 2005, **239**(1-2): 151 - 157.
- [14] Hegner J Pereira K C, DeBoef B, et al. Conversion of Cellulose to Glucose and Levulinic Acid via Solid Supported Acid Catalysis [J]. *Tetrahedron Lett*, 2010, **51**(12): 2356 - 2358.
- [15] Zhang Zehui, Zhao Zongbao. Solid Acid and Microwave Assisted Hydrolysis of Cellulose in Ionic Liquid [J]. *Carbohydr Res*, 2009, **344**(15): 2069 - 2072.

- [16] 邓欣, 方真, 胡远飞, 等. 微水相超声波协同纳米 Ca-Mg-Al 固体碱催化制备生物柴油[J]. 石油化工, 2009, 38(10): 1074-1078.
- [17] 曾虹燕, 冯震, 廖凯波, 等. Mg-Al 水滑石的制备及其催化合成丙二醇单甲醚的性能[J]. 石油化工, 2008, 37(8): 788-792.
- [18] Guo Feng, Peng Zhengang, Dai Jianying, et al. Calcined Sodium Silicate as Solid Base Catalyst for Biodiesel Production[J]. *Fuel Process Technol*, 2010, 91(3): 322-328.
- [19] 马现刚, 徐恒泳, 李文钊. Pt/ γ -Al₂O₃ 催化剂催化微晶纤维素转化[J]. 石油化工, 2008, 37(5): 456-459.
- [20] Onda Ayumu, Ochi Takafumi, Yanagisawa Koji, et al. Selective Hydrolysis of Cellulose into Glucose over Solid Acid Catalysts[J]. *Green Chem*, 2008, 10(10): 1033-1037.
- [21] Vyazovkin S, Wight C A. Estimating Realistic Confidence Intervals for the Activation Energy Determined from Thermo Analytical Measurements[J]. *Anal Chem*, 2000, 72(14): 3171-3175.
- [22] Demirba A. Biomass Resource Facilities and Biomass Conversion Processing for Fuels and Chemicals[J]. *Energy Convers Manage*, 2001, 42(11): 1375-1378.
- [23] Onda Ayumu, Ochi Takafumi, Yanagisawa Koji, et al. Hydrolysis of Cellulose Selectively into Glucose Over Sulfonated Activated Carbon Catalyst Under Hydrothermal Conditions[J]. *Top Catal*, 2009, 52(6-7): 801-807.

(编辑 赵红雁)

· 技术动态 ·

湖北三宁反应精馏一体化二甲醚工艺通过鉴定

湖北三宁化工股份有限公司完成的反应精馏一体化生产二甲醚的新工艺研发及产业化应用项目通过宜昌市科技局和枝江市科技局联合组织的专家鉴定。

该项目自正式投产以来,运行稳定、工艺指标易控、操作方便、系统独立性强,目前生产系统处于满负荷生产状态。该项目的生产系统利用甲醇脱水生成二甲醚放出的大量反应热,对粗甲醇进行加热,以减少甲醇蒸馏塔热量消耗,从而实现节能降耗。

住友化学公司计划在新加坡增设 50 kt/a 的

甲基丙烯酸甲酯树脂生产装置

石油化学新报(日),2010,(4470):8

日本住友化学公司计划在新加坡增设聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)生产装置。目标是在 2012 年增设第三套 50 kt/a 的 PMMA 生产装置,届时该公司在当地的 PMMA 生产能力将增加到 150 kt/a。该计划的实施是为了适应市场对液晶显示器用反光板的旺盛需求。

该公司通过其在新加坡的 100% 子公司新加坡甲磺酸甲酯(SMM)公司生产甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体和 PMMA。目前 MMA 有三套装置,合计生产能力为 223 kt/a, PMMA 有两套装置,合计生产能力为 100 kt/a。

以中国为中心的亚洲市场对平面液晶显示器用 PMMA 生产的反光板的需求急速扩大,2010 年的需求增长了 70~80 kt/a。SMM 公司目前装置满负荷运转,为了能充分适应需求的增加,公司开始讨论研究增设新装置。

中国石油吉林石化公司碳四装置减排增效

中国石油吉林石化公司组织技术攻关,对碳四装置采取加装水喷淋装置,优化精馏塔的工艺参数等措施,使产品收率从 87% 提高至 91%,每年可减排碳四约 120 t,年预计可创效 44.4 万元。

该公司首先对碳四装置 E-502 冷凝器加装水喷淋装

置,以保证精馏塔的操作压力和温度稳定。其次全面优化操作,加强工艺控制,将精馏塔塔釜温度从 54℃ 提高至 58℃,压力从 0.40 MPa 升至 0.45 MPa,回流比从 1.5 降至 1.0,既降低了产品在釜底的残存,又提高了装置的产品收率。此外,对运输罐车气相成分进行监测,充分利用装置的装车气相平衡线,及时进行导压系统的切换,在保证安全的前提下减少氮气置换量,避免碳四间接排放,在装置实现密闭化操作的同时,达到减排创效的目标。

中国石化天津石油化工公司和中国石化上海石油化工研究院成功研发苯和碳九转化催化剂

中国石化天津石油化工公司(简称天津石化)和中国石化上海石油化工研究院研发的 BAT-100 苯和碳九烷基转移催化剂的工业应用试验取得成功。工业运转标定报告显示,总转化率为 53.7%,总选择性达到 92.7%,各项指标均达到了设计要求。

BAT-100 苯和碳九烷基转移催化剂由中国石化上海石油化工研究院研发,在天津石化芳烃装置上进行了工业试验。BAT-100 苯和碳九烷基转移催化剂及技术可以根据市场变化,灵活调整芳烃产品结构,使苯和碳九芳烃得以充分利用,并大幅度增产对二甲苯,有效提高芳烃装置的经济效益。

中国石化百吨级芳纶项目通过鉴定

中国石化“十条龙”科技攻关项目——对位芳纶的力学性能与结构形态的表征和百吨级对位芳纶工业化试验装置成套技术开发项目通过了中国石化科技开发部组织的鉴定。

该项目由中国纺织科学院与仪征化纤公司联合开发。2003 年,仪征化纤公司涉足对位芳纶领域,随后建成 10 t/a 连续式双螺杆聚合反应装置;2007 年试生产出合格纤维制品,并通过集团公司鉴定。随即,该公司与浙江大学联手,启动百吨级对位芳纶工业化试验装置项目。目前,该项目处在走向工业化的关键阶段。