

生物质转化合成新能源化学品乙酰丙酸酯*

彭林才¹ 林 鹿^{2**} 李 辉¹

(1. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室 广州 510640; 2. 厦门大学能源研究院 厦门 361005)

摘 要 生物质是唯一可替代化石资源获取液态燃料和化学品的可再生资源,近年来由生物质转化合成乙酰丙酸酯引起了研究者们越来越广泛的关注。乙酰丙酸酯是一类重要的化学中间体和新能源化学品,具有高的反应特性和广泛的工业应用价值。目前开发的从生物质资源出发转化合成乙酰丙酸酯的潜在合成途径可概括为 4 种:直接酸催化醇解法、经乙酰丙酸酯化、经 5-氯甲基糠醛醇解和经糠醇醇解。本文分别介绍了这 4 种转化合成途径的化学反应过程及最新研究进展,从反应合成工艺、催化体系、经济可行性等方面评述了各自的特点与发展趋势,并分析了目前工业规模转化生物质合成乙酰丙酸酯仍面临的一些科学难点。最后,对今后该领域的研究前景进行了展望。

关键词 生物质 醇解 乙酰丙酸酯 能源化学品

中图分类号: O623.624; O643.3; TK6 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2012)05-0801-09

Conversion of Biomass into Levulinate Esters as Novel Energy Chemicals

*Peng Lincal¹ Lin Lu^{2**} Li Hui¹*

(1. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract Biomass is the only renewable resources on the earth that can derive liquid fuel and fine chemicals to replace the petroleum-based chemicals. In recent years, the development of bioenergy concerning the synthesis of levulinate esters from biomass via chemical/catalytic process has attracted more and more concerns, and extensive research is being carried out worldwide. Levulinate esters, like methyl levulinate, ethyl levulinate, and butyl levulinate, are a kind of important intermediates and energy chemicals having high reactivity and widespread application in many fields. Up to now, there are four developed potential pathways for the synthesis of levulinate esters from biomass conversion, including the direct acid-catalyzed alcoholysis of biomass, the esterification of levulinic acid that from hydrolysis of biomass, the alcoholysis of 5-(chloromethyl) furfural derived from biomass, and the alcoholysis of furfuryl alcohol that from hydrogenation of furfural. In this review, the chemical reaction process and recent research progress for the above four pathways are introduced. The characteristic and development tendency of these pathways are reviewed from the production process, catalytic system and economic feasibility. Based on the present research situation, the technology and engineering barriers for the conversion of biomass to levulinate esters in commercial scales are analyzed and discussed, and the future research trend in the field is prospected.

Key words biomass; alcoholysis; levulinate esters; energy chemicals

收稿: 2011 年 9 月, 收修改稿: 2011 年 11 月

* 国家重点基础研究发展计划(973)项目(No. 2010CB732201)、国家自然科学基金项目(No. 50776035)和中央高校基本业务费专项资金项目(No. 2010121077)资助

** Corresponding author e-mail: lclulin@scut.edu.cn

Contents

- 1 Introduction
- 2 Direct acid-catalyzed alcoholysis of biomass for levulinate esters production
 - 2.1 Alcoholysis process of cellulosic biomass
 - 2.2 Catalytic systems
 - 2.3 Kinetics of biomass alcoholysis
 - 2.4 Side reaction of inter-molecular dehydration of alcohol
- 3 Levulinate ester synthesis from biomass via levulinic acid
 - 3.1 Synthesis route
 - 3.2 Esterification of levulinic acid
- 4 Levulinate ester synthesis from biomass via 5-(chloromethyl) furfural
 - 4.1 Synthesis route
 - 4.2 Preparation of 5-(chloromethyl) furfural
 - 4.3 Alcoholysis of 5-(chloromethyl) furfural
- 5 Levulinate ester synthesis from biomass via furfural and then furfuryl alcohol
 - 5.1 Synthesis route
 - 5.2 Alcoholysis of furfuryl alcohol
- 6 Conclusion and outlook

1 引言

煤、石油、天然气等传统不可再生资源的日益枯竭推动了生物燃料技术的大力开发,从最初的农用非商业能源、生产沼气、燃烧发电、新型压缩燃料到发展第一代生物燃料,再到目前正在积极研发的第二代木质纤维生物质燃料,已实现了生物燃料技术极大的进步和突破。与此前的生物燃料相比,第二代生物燃料在原料来源上更为丰富,在环境保护方面更加清洁,它的开发利用已成为现阶段许多国家的重要发展战略,是新世纪科学研究的热点和重点^[1]。

木质纤维生物质是植物通过光合作用以化学能的形式贮存下来的太阳能,绿色清洁、取之不尽、用之不竭,是唯一可再生的碳源。它们的主要成分包括纤维素、半纤维素和木质素,这些组分可以通过多种技术途径转化成众多小分子化合物和高附加值化学品及燃料^[2,3]。目前正在进行工业化探索的转化途径主要有气化生成合成气、热解成生物油、化学催化成液态燃料、水解发酵成生物气和燃料乙醇。其

中,化学催化由于具有催化体系对特定产物选择性强,反应条件相对温和,可以有效减少糖单元内部碳碳键的断裂和碳元素的无效流失等优点,使得近年来相关研究不断升温,文献报道量激增,有望成为制取众多可替代石油基化学品和燃料的重要途径^[4]。反应产物主要包括多元醇、呋喃类化合物、有机酸及其酯类衍生物、短链烷烃等基础平台化合物,它们的大规模利用将有助于解决石化资源短缺及其应用带来的环境问题,对可持续发展具有重要的战略意义^[5]。

近年来,利用化学催化转化生物质合成乙酰丙酸酯引起了研究人员越来越多的关注,国内外开展了一系列有意义的工作。乙酰丙酸酯(levulinate esters),又名戊酮酸酯、4-酮基戊酸酯或4-氧代戊酸酯,结构通式如图1所示。常见的主要包括乙酰丙酸甲酯、乙酰丙酸乙酯、乙酰丙酸丁酯等短链脂肪酸酯,它们是一类具有芳香气味的无色透明或黄色液体,易溶于乙醇、乙醚、氯仿等大多数有机溶剂,一些具体的物化性质参见表1^[6]。乙酰丙酸酯是一类非常有潜力的新能源化学品,具有广泛的工业应用价值。例如,它的性质与生物柴油相似,可以作为石化柴油和生物柴油等运输混合燃料,添加后能有效改善燃烧清洁度,且具备优良的润滑能力、闪点稳定性和低温流动性^[7,8]。同时,乙酰丙酸酯也是化学工业中一类重要的原料,广泛应用于香料、涂料、粘合剂、增塑剂和医药等行业中。此外,乙酰丙酸酯分子中存在不饱和羰基,由一个 σ 键和一个 π 键构成,它能异构成烯醇结构,具有高的反应活性,可以作为反应底物参与加氢、氧化、缩合和加成等多种反应,衍生出数量众多的有工业意义的化学品^[9-11],如 γ -戊内酯、双酚酯、乙酰丙酸乙烯等。

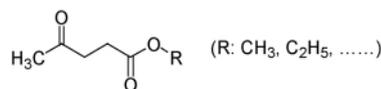


图1 乙酰丙酸酯的结构通式

Fig. 1 The structural general formula of levulinate esters

本文首次总结了目前开发的从生物质资源出发转化合成乙酰丙酸酯的4种潜在合成途径,包括直接酸催化醇解法、经乙酰丙酸酯化、经5-氯甲基糠醛醇解和经糠醇醇解,分别概述了这4种转化合成途径的化学反应过程及最新研究进展,并对今后该领域的研究前景进行了展望。旨在为生物质基化学品乙酰丙酸酯的后续深入研究提供新的思路与参考。

表 1 几种常见的乙酰丙酸酯的物化性质^[6]Table 1 The physicochemical properties of several common levulinate esters^[6]

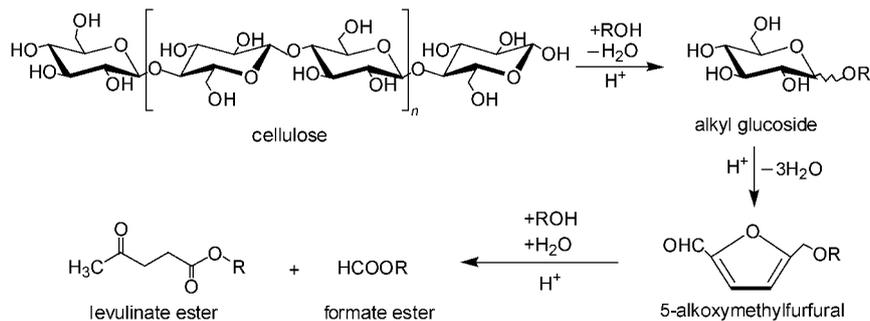
levulinate esters	methyl levulinate	ethyl levulinate	n-butyl levulinate
CAS number	624-45-3	539-88-8	2052-45-5
molecular formula	C ₆ H ₁₀ O ₃	C ₇ H ₁₂ O ₃	C ₉ H ₁₆ O ₃
molecular weight	130.14	144.17	172.22
boiling point (°C)	196	206	238
melting point (°C)	-24	-33	n/a
density (g/ml, at 25°C)	1.051	1.016	0.974
refractive index (at 20°C)	1.422	1.422	1.427
flash point (°C)	66.9	90.6	91.0

2 生物质直接醇解转化合成乙酰丙酸酯

2.1 生物质醇解过程

由于甲醇、乙醇等低级烷醇具有独特的物理和化学性质, 高温高压下对生物质组分有良好的溶解性和反应性, 因此引起了人们较广泛的关注。生物质直接醇解转化合成乙酰丙酸酯是指以含纤维素或己糖类碳水化合物生物质资源为原料, 在醇体系中, 酸性条件下加热降解制得乙酰丙酸酯。与研究

较多的生物质水解反应相比, 该过程可以最大限度地减少废水的处理和排放, 环境污染小, 生产工艺符合当今化学工业绿色化的发展趋势。此外, 研究表明作为介质的醇有利于保护反应物中的活性基团, 抑制聚合物等腐殖质的形成, 减少副反应^[12]。纤维素生物质醇解生成乙酰丙酸酯与水解生成乙酰丙酸的过程类似, 是一个复杂的、连续的多步串联反应, 一般认为的反应机理如图式 1 所示^[13]。在醇体系中, 纤维素在酸催化下加热首先醇解生成烷基葡萄糖苷; 在酸性条件下, 烷基葡萄糖苷经加热进一步脱水生成 5-烷氧基甲基糠醛; 然后再进一步醇解生成等摩尔量的乙酰丙酸酯和甲酸酯。尽管该转化途径要经历多步中间过程, 但反应可以在同一反应器中连续进行, 生产工艺简单, 过程条件容易控制, 因此该转化途径也称为一锅式瀑布反应。反应完成后, 根据体系中物质沸点的不同, 产物乙酰丙酸酯容易从反应混合物中通过蒸馏分离获得, 剩余未反应的醇可以回收循环使用^[9]。鉴于以上诸多优点, 生物质直接醇解法被认为是一条非常有发展潜力的转化途径, 是目前转化合成乙酰丙酸酯研究的热点。

图式 1 纤维素生物质直接酸催化醇解转化合成乙酰丙酸酯的反应过程机理^[13]Scheme 1 Reaction pathway for the direct acid-catalyzed conversion of cellulose biomass to levulinate esters^[13]

2.2 催化体系

寻找高效实用的催化体系一直是生物质降解领域的首要任务, 是成功实现产业化的关键技术之一。生物质直接醇解转化合成乙酰丙酸酯是一个典型的酸催化反应, 目前研究的酸催化剂主要包括无机、有机液体酸、固体酸和离子液体催化剂。

2.2.1 液体酸催化

无机酸等液体催化剂由于较易作用于木质纤维生物质, 且成本低、容易获取, 因此得到了较广泛的应用和研究。Garves^[13, 14]最初较系统地研究了在 180—200°C 高温下酸催化降解纤维素转化合成乙酰丙酸酯的反应情况。发现稀硫酸对纤维素醇解具有

较好的反应活性, 绝大多数纤维素能被降解; 用不同的低级烷醇作为反应体系, 产物乙酰丙酸酯的理论收率均可达 37% 以上, 如乙酰丙酸甲酯为 44%, 乙酰丙酸乙酯为 43%, 乙酰丙酸丙酯为 37%。Tarabanko 等^[15]采用流动脉冲反应器在水-正丁醇两相反应体系中转化蔗糖, 正丁醇通过一个短脉冲连通反应物的水溶液进行流动, 硫酸和硫酸氢钠作为催化剂。在水-正丁醇两相体系中, 水解与醇解是两个相互竞争的反应过程, 反应后, 产物主要包括乙酰丙酸丁酯 (38 mol%), 5-丁氧基甲基糠醛 (11 mol%), 5-羟甲基糠醛和乙酰丙酸, 总收率达 61—72 mol%。一些废弃纤维材料也被用作为生物质原

料直接转化合成乙酰丙酸酯,如 Olson 等^[9]使用家具制造中的刨花板和建筑废料作为反应原料,在醇介质中 200℃ 下 2% 的稀硫酸能有效地催化转化原料中的纤维素成乙酰丙酸酯。分离后,也能获得一些具有应用价值的固体残渣如木炭和树脂木素。可见经醇解后,废弃原料中的大部分组分都能得到充分有效利用。

除无机酸催化外,一些有机酸也可用作醇解生物质催化剂。如 Bianchi 等^[16]的专利公开了在醇介质中,萘磺酸能有效地催化转化单糖和寡聚糖成乙酰丙酸酯。近来,Tominaga 等^[17]发现某些路易斯酸和布朗斯特-劳里酸混合后协同催化能明显提高纤维素转化成乙酰丙酸酯的选择性和收率,如用 2-萘磺酸和三氟甲磺酸铟作为协同催化剂,在甲醇介质中 180℃ 下反应 5 h 后,乙酰丙酸甲酯理论收率可达 75%。用葡萄糖作为初始反应物,反应能在更低的温度下(160℃)进行。催化体系中溶剂和产物蒸馏掉后,残余物能作为催化剂重复使用,表现出同样好的催化效果。这是目前发现的较有优势的催化体系,尽管昂贵的三氟甲磺酸铟的使用会影响到该技术的实际应用,以及铟金属离子的存在对人体健康和环境都有一定危害,但为高效催化体系的开发提供了新的思路。

2.2.2 固体酸催化

液体催化剂的活性位点与反应物可以很好地接触,有利于催化反应的进行,通常可以得到较高的产物收率,但同时也存在一些共同的缺点,如与产物难以分离,较难实现催化剂的重复使用;腐蚀性强,对反应器材质要求高等。随着近年来人们节能环保意识的不断增强,固体酸催化剂得到了越来越广泛的应用,在一定程度上能克服液体酸催化存在的缺点。我们研究小组考察了多种不同类型的固体酸催化剂在高温甲醇体系中(200℃/4 MPa)催化转化碳水化合物合成乙酰丙酸甲酯的反应效果及产物选择性,发现硫酸化的金属氧化物如 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 对乙酰丙酸甲酯的产生具有较好的选择性,分别以蔗糖、葡萄糖和果糖作为起始原料,乙酰丙酸甲酯收率分别可达 43、33 和 59 mol%^[18]。继硫酸化的单一金属氧化物固体酸后,大量研究表明,硫酸化的复合金属氧化物固体酸对反应具有良好协同催化作用。然而,我们研究结果表明, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 复合固体酸对乙酰丙酸酯的生成没有明显促进作用; $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合固体酸反而会抑制乙酰丙酸酯的生成,随着 Al_2O_3 含量的增加,抑制作用越明显。这表明

催化效果与金属的种类和反应的类型都密切相关。在这些固体酸催化剂中,使用后的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 热再生去除表面吸附物后仍表现出优良的多次可重复使用性^[19]。尽管固体酸催化剂具有易于回收分离、活化再生、容易实现连续生产、对设备腐蚀小、环境友好等诸多优点,但大多数生物质原料不易溶于醇类介质中,固体酸催化剂难以直接作用于生物质发挥作用,从而导致低的催化效率,限制了它的应用范围^[18,20]。在更加苛刻的反应条件下,当纤维素解聚溶解后,固体酸催化剂才能更佳地发挥作用。如 Rataboul 等^[21]研究了多种固体酸催化剂在甲醇中直接催化转化纤维素成乙酰丙酸甲酯的反应活性和选择性,发现在超临界条件(300℃/10 MPa)下当纤维素解聚后,固体酸 $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 或 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 催化可获得 20% 左右的乙酰丙酸甲酯收率。鉴于固体酸催化剂的诸多优点,更加有效和更广适应性的固体酸催化反应体系的开发仍然是今后研究的重点。

2.2.3 离子液体催化

近年来,离子液体催化剂已成功应用于生物质降解过程中,显示出巨大的发展潜力。最近,离子液体催化剂用于催化碳水化合物醇解转化合成乙酰丙酸酯也见报道。如 Saravanamurugan 等^[22]研究了不同的磺酸功能化离子液体在乙醇介质中催化转化单糖和二糖生成乙酰丙酸乙酯的反应活性。发现磺酸功能化离子液体能有效作用于果糖脱水成 5-羟甲基糠醛,随后醚化成乙氧基甲基糠醛,最后再水合形成乙酰丙酸乙酯,认为反应进程与离子液体的酸性密切相关。基于双三氟甲基磺酰亚胺阴离子的离子液体得到相对较高的乙酰丙酸乙酯收率,达 77%。以蔗糖作为初始反应物,能获得收率为 36% 的乙酰丙酸乙酯和 33% 的乙基葡萄糖苷。然而,以葡萄糖作为初始反应物,仅能获得少量的乙酰丙酸乙酯,主要产物为乙基葡萄糖苷。这可能是该离子液体催化剂难以使葡萄糖异构转化成果糖,从而进一步影响乙酰丙酸酯的生成。离子液体作为一种新兴的催化剂和溶剂,具有较为明显的优势,不挥发、稳定性好和可重复使用;但也存在一些局限,如制备过程复杂,合成成本高。离子液体刚刚初步应用于生物质醇解,寻找更加廉价有效的离子液体催化剂将是今后研究的又一新方向。

2.3 醇解反应动力学

研究醇解反应动力学是生物质醇解过程条件优化的基础,同时对生物质醇解机理的认识及反应器

的设计都具有十分重要的指导意义。然而至今,对生物质醇解方面的动力学研究是非常初步的,缺乏完整的有说服力的生物质醇解转化合成乙酰丙酸酯的动力学报道。唯一相关的报道是吴晓宇等^[23]以葡萄糖作为生物质模型物,用带有平行反应的一阶反应动力学模型拟合了葡萄糖在甲醇体系中在不同反应温度(160—190℃)和硫酸浓度(0.01—0.06 mol/L)下降解生成乙酰丙酸甲酯的数据,发现反应温度对葡萄糖醇解的选择性影响较显著,提高温度有利于增加乙酰丙酸甲酯的收率,而硫酸浓度达一定值后对乙酰丙酸甲酯的平衡收率和选择性无明显影响。然而,该研究仅利用乙酰丙酸甲酯的生成数据对动力学进行了拟合,没有反应物和中间产物的降解数据作为支撑,而且纤维素生物质的结构比葡萄糖更加复杂、稳定,动力学模型不能完全说明生物质醇解过程。因此,为了进一步加深对纤维素生物质醇解转化合成乙酰丙酸酯机理的认识和优化控制条件,应重视深入开展生物质资源醇解反应动力学等方面的基础研究。

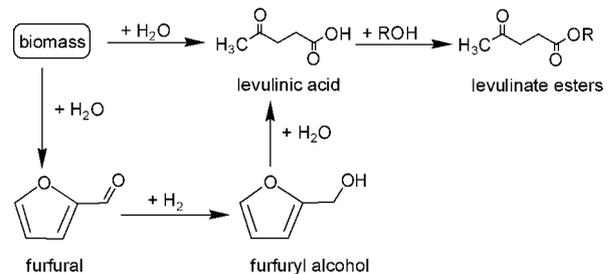
2.4 醇介质自身缩合副反应

生物质直接醇解过程中,除开发高效转化合成乙酰丙酸酯的催化体系外,作为反应介质的醇分子间脱水生成二醚的副反应也是一个值得关注的问题。反应体系中醇既是反应物又是反应介质,在酸性反应条件下,不可避免地会发生自身缩合脱水反应生成二醚,这将会增加最终产物分离步骤,同时不能使醇溶剂得到充分回收利用。另外,当甲醇用于反应介质时,生成的二甲醚气体将会导致反应器压力明显上升,不安全因素增加,对反应设备要求高^[24]。研究表明,酸浓度的增加会明显加快醇自身的缩合脱水反应,当硫酸浓度为0.06 mol/L时,反应4 h会导致约30%的甲醇转化成二甲醚^[23],因此,在不影响乙酰丙酸酯生成的情况下,适当降低酸浓度对整个反应过程将是十分有利的。另外,研究也发现一些共溶剂(如环己烷、甲苯、四氯化碳)的添加能有效抑制二醚的产生,减少副反应^[13]。Le van Mao等^[25]发现在生物质醇解成乙酰丙酸乙酯过程中,一些H-USY沸石的加入也能减少二乙醚的形成。他们还发现,固体酸用于催化时,硫酸化的金属氧化物不仅表现出良好的催化活性,而且也能有效地控制二醚的生成;而ZSM-5分子筛则会致使大量的醇转化成二醚^[18]。因此,在选择催化体系时,醇介质自身缩合反应程度也应同时引起高度重视,必要时采取一些恰当措施减少二醚的形成。

3 生物质经乙酰丙酸酯化合成乙酰丙酸酯

3.1 合成路线

生物质经乙酰丙酸酯化合成乙酰丙酸酯是指生物质先通过水解生成乙酰丙酸,经分离后的乙酰丙酸再与醇发生酯化反应合成乙酰丙酸酯,合成路线如图式2所示^[26,27]。目前,由生物质转化合成乙酰丙酸主要有两种途径:第一种是纤维原料中的多缩戊糖先水解成糠醛,然后加氢生成糠醇,再在酸催化下,通过水解、开环、重排得到乙酰丙酸;第二种是纤维素等己糖类生物质在酸催化作用下加热水解经中间产物葡萄糖和5-羟甲基糠醛直接转化合成乙酰丙酸。第一种生产途径尽管糠醇催化水解可以达到较高的乙酰丙酸收率,但整个生产过程步骤多、工艺复杂,导致总收率低、经济性差。而第二种生产途径工艺过程简单,反应条件容易控制,目前已能达到较满意的收率,生产成本低,将成为今后生物质转化合成乙酰丙酸的主要方法。从生物质出发转化合成乙酰丙酸已有大量研究和进展报道^[26,28—30],因此这里不再赘述,主要概述从乙酰丙酸转化合成乙酰丙酸酯的研究进展。



图式2 生物质经乙酰丙酸酯化合成乙酰丙酸酯^[26,27]

Scheme 2 Conversion of biomass to levulinate esters via levulinic acid^[26,27]

3.2 乙酰丙酸的酯化

众所周知,羧酸跟醇生成酯和水的反应是有机化学反应中一类典型的酯化反应。工业上常以硫酸作为催化剂,它能同时吸收反应过程中生成的水,使酯化反应更彻底。以硫酸作为催化剂,Bart等^[27]考察了反应物摩尔比、硫酸浓度和反应温度对乙酰丙酸与正丁醇酯化的反应速率和平衡转化的影响,基于下列反应机理,对数据进行了动力学拟合:在硫酸作用下乙酰丙酸的羧基首先质子化形成反应中间体,然后质子化的酸与正丁醇可逆反应生成乙酰丙酸丁酯和水,结果发现整个反应过程遵循一阶速率反应方程。近年来,由于全球对环境保护的日益重

视,采用清洁的固体酸替代传统的无机液体酸作为催化剂引起了众多研究人员的关注,反应后催化剂容易过滤分离,并可多次重复使用,反应液不需碱洗、水洗等工序,后处理工艺简单,除酯化反应过程中产生少量废水外,基本无三废排放。一些相关合成研究报道,如何柱生等^[31]研究了以分子筛负载 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 的固体超强酸催化乙酰丙酸和乙醇合成乙酰丙酸乙酯,反应条件温和、副反应少,优化的乙酰丙酸乙酯收率高达96.5%。王树清等^[32]采用强酸性阳离子交换树脂作为催化剂,环己烷为带水剂,以乙酰丙酸和正丁醇为原料合成乙酰丙酸丁酯,最高收率可达90.7%。Dharne等^[33]用多种杂多酸负载的酸化黏土催化乙酰丙酸酯化合成乙酰丙酸丁酯,发现负载20% (w/w) 十二钨磷酸的酸化黏土具有明显高的催化活性,120℃下反应4 h,乙酰丙酸转化率可达97%,乙酰丙酸丁酯选择性为100%。除酸催化外,生物酶也被应用于乙酰丙酸酯化过程中,它具有反应条件更加温和、能耗低等优点。如Yadav等^[34]研究了多种固定化脂肪酶用于催化乙酰丙酸和正丁醇酯化合成乙酰丙酸丁酯,发现南极假丝酵母脂肪酶(Novozym 435)催化效果最好。甲基叔丁基醚是优良的反应溶剂,动力学数据拟合表明该反应服从正丁醇底物抑制伴随的乒乓机制模型。在此基础上, Lee等^[35]采用四因素五水平中心组合旋转设计及响应面分析法对乙酰丙酸和乙醇在无溶剂体系中酯化合成乙酰丙酸乙酯的反应条件进行了优化,发现温度、酶用量和反应物摩尔比三个因素对乙酰丙酸乙酯的生成影响高度显著,较佳工艺条件为:温度51.4℃、时间41.9 min、酶用量292.3 mg、醇酸摩尔比1.1:1,转化收率可达96.2%。可见,脂肪酶也是一种非常有效的乙酰丙酸酯化催化剂。

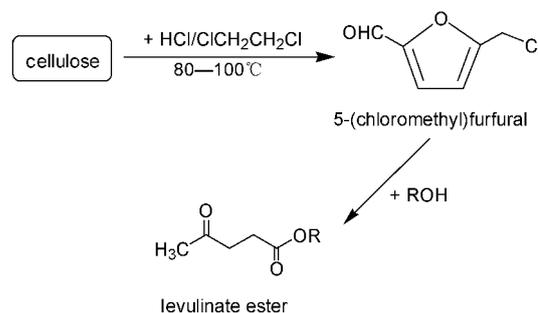
总的看来,由乙酰丙酸与醇酯化转化合成乙酰丙酸酯相对容易,具有工艺简单、反应条件温和、副反应少、产物收率高等优点,是目前工业上常采用的转化合成方法。然而,作为原料的乙酰丙酸现阶段转化合成成本仍然较高,从而限制了该转化途径合成乙酰丙酸酯的大规模工业化。

4 生物质经5-氯甲基糠醛醇解转化合成乙酰丙酸酯

4.1 合成路线

生物质经5-氯甲基糠醛醇解转化合成乙酰丙酸酯是指纤维素等己糖类生物质在盐酸溶液中先降

解生成5-氯甲基糠醛,分离获得的5-氯甲基糠醛再经醇解制取乙酰丙酸酯,这是Mascal研究小组近些年发展起来的一种新的转化途径,合成路线如图式3所示^[36,37]。



图式3 纤维素生物质经5-氯甲基糠醛醇解转化合成乙酰丙酸酯^[36,37]

Scheme 3 Conversion of cellulose to levulinate esters via 5-(chloromethyl) furfural^[36,37]

4.2 5-氯甲基糠醛的制备

对于该转化途径,生物质能有效降解成小分子化合物5-氯甲基糠醛是进一步实现燃料和化学品高效转化合成的关键。最初开发的5-氯甲基糠醛高效制备过程如下^[36]:将纤维素、含5 wt%氯化锂的浓盐酸溶液和二氯乙烷加入分离塔中,65℃下加热回流连续萃取18 h;然后补加氯化锂浓盐酸溶液继续反应萃取12 h;反应后,合并萃取液,蒸馏回收溶剂,得残余产物。残余产物经色谱分析主要成分为5-氯甲基糠醛,收率达71%,另含少量的2-羟甲基乙酰基咪喃(8%)、5-羟甲基糠醛(5%)和乙酰丙酸(1%),这些小分子有机物收率合计达85%,过滤后可得少量的黑色腐殖质固体(5 wt%)。在相同条件下,分别以葡萄糖、蔗糖代替纤维素作为原料,5-氯甲基糠醛分离收率相应为71%和76%。对比发现,降解葡萄糖得到的5-氯甲基糠醛收率并未高于直接降解纤维素。因此,认为在该过程中,纤维素的水解不是限制反应速率的主要因素,而葡萄糖的脱水才是关键的,此现象可为纤维素解聚提供新的启发。该高效降解生物质途径迅速引起了相关领域研究人员的关注,Klaas等^[38]强调报道了该技术,认为为生物质高效利用提供了一种新的借鉴方法,同时对该技术的应用提出了几点期望,例如是否可直接用天然生物质作为反应原料,以减少纤维分离能耗,降低成本;反应过程中,大量卤化试剂的混入是否会影影响后续转化成能源的安全使用。随后,Mascal等进一步研究发现,在氯化锂不存在的条件下,在密闭

反应器中经多次反应萃取也是同样可行有效的。而且,证实该反应体系同样适用于天然的木质纤维生物质原料。如以玉米秸秆作为反应原料,在底物浓度为 10% (w/v) 的条件下进行反应,5-氯甲基糠醛分离收率可达 70.4%,收率与用纯纤维素作为原料接近^[39]。另外,经检测也证实,利用该过程转化合成的产物中氯元素含量是微量的,不会影响其作为燃料安全使用^[36]。近来,Brasholz 等^[40]在 Mascal 研究组的工作基础上,改用两相连续流动反应器转化碳水化合物合成 5-氯甲基糠醛,发现反应时间大大缩短,反应效率明显提高,同样可获得高收率的 5-氯甲基糠醛。然而,该反应器由于需要反应液通过滤网进行反应,因此仅适合应用于转化可溶性糖类,不适用于非溶性的纤维素生物质。

4.3 5-氯甲基糠醛醇解

5-氯甲基糠醛尽管不能作为燃料直接使用,但它是一种高反应活性的化学中间体,容易高效转化成其它燃料化学品,比如经水解可得到 5-羟甲基糠醛和乙酰丙酸;经醇解可得到 5-烷氧基甲基糠醛和乙酰丙酸酯;加氢还原可转化合成 5-甲基糠醛等。Mascal 等的研究表明^[37]:在乙醇体系中,5-氯甲基糠醛在 160℃ 下反应 30 min,乙酰丙酸乙酯分离收率可达 85%;在正丁醇体系中,5-氯甲基糠醛在 110℃ 下反应 2 h,可获得分离收率为 84% 的乙酰丙酸丁酯。可见,在无催化剂的作用下,在不同的醇体系中 5-氯甲基糠醛都容易发生醇解,获得较高收率的乙酰丙酸酯。

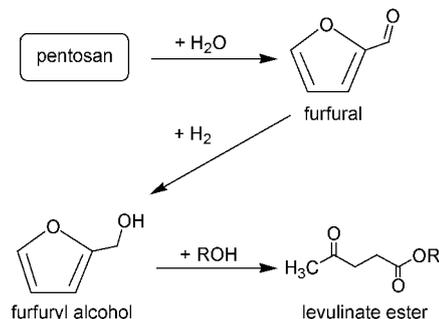
综上所述,纤维素生物质经 5-氯甲基糠醛二步法转化合成乙酰丙酸酯的总收率可达 60% 以上,转化效率较高,反应条件较温和,为生物质转化合成乙酰丙酸酯开辟了一条新的可行途径。

5 生物质经糠醇醇解转化合成乙酰丙酸酯

5.1 合成路线

生物质经糠醇醇解转化合成乙酰丙酸酯是指利用纤维原料中的聚戊糖,先经水解、脱水等过程制取糠醛;然后经选择性加氢生成糠醇;随后在酸性条件下,经醇解合成乙酰丙酸酯,反应途径如图式 4 所示^[41]。目前,糠醛的制取已具备较成熟的生产工艺和路线,工业生产常用的原料主要有玉米芯、葵花籽壳、棉籽壳、甘蔗渣、稻壳、阔叶材等,常用的催化剂有硫酸、盐酸、重过磷酸钙、醋酸等。糠醛加氢转化合成糠醇的生产工艺可分为液相法和气相法两种。由于液相法要求使用高压设备、存在能耗高、污染严

重、无法连续操作等弊端,所以气相法替代液相法已成为国际上糠醇生产的主要发展趋势。传统转化合成主要以 Cu-Cr 氧化物系列作为催化剂,现阶段为适应环保要求主要开展了无 Cr 催化剂,包括 Cu 系、Ni 系、Co 系、非晶态 Ni-B 合金催化剂和分子筛催化剂的研究^[42-44]。



图式 4 生物质聚戊糖经糠醛加氢和糠醇醇解转化合成乙酰丙酸酯^[41]

Scheme 4 Conversion of pentosan to levulinate esters via hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol and subsequent alcoholysis^[41]

5.2 糠醇醇解

糠醇用途广泛,除用作选择性溶剂、浮选剂等外,也是制取呋喃树脂、乙酰丙酸等多种重要化学品的原料之一。在酸性催化剂作用下,糠醇在醇体系中加热可反应生成乙酰丙酸酯。传统研究主要以无机液体酸如硫酸、盐酸作为催化剂,然而在强无机酸作用下,糠醇容易发生聚合反应形成低聚物,导致乙酰丙酸酯收率不高,通常需要添加过量的醇介质来减少糠醇聚合^[45,46]。另外,反应后,废酸处理麻烦,对环境污染严重。近年来,利用清洁的固体酸作为催化剂的非均相反应引起了广泛的关注。如 Khusnutdinov 等^[47]发现在四氯化碳和低级烷醇的共溶剂体系中,在 Fe(acac)₃ 或 Rh(PPh₃)₃Cl 催化下,糠醇可以高效转化成乙酰丙酸酯,收率在 80%—98%。为了减少糠醇的聚合,Lange 等^[41]采用半连续化学反应器通过缓慢地添加糠醇和乙醇混合物,同时考察了多种固体酸催化剂的反应效果。发现大孔树脂能提供易接近的酸位,非常有利于乙酰丙酸乙酯的产生,形成较少的副产物二乙醚。酸性沸石(H-ZSM-5)也能有效催化转化糠醇和乙醇成乙酰丙酸乙酯,但是会伴随大量二乙醚副产物产生。最近,Zhang 等^[48]将一种含有机阳离子和无机阴离子的杂化固体酸催化剂([MIMBS]₃PW₁₂O₄₀)应用于催化转化糠醇和正丁醇合成乙酰丙酸丁酯。结果表明:

该催化剂对糠醇醇解具有非常好的催化活性,优化条件下乙酰丙酸丁酯的收率高达 93%;反应后催化剂容易分离回收,并可多次重复使用。可见,众多种类的固体酸对糠醇醇解都能表现出优良的催化效果,乙酰丙酸酯收率高,加上固体酸催化自身固有的优点,因此具有非常好的发展前景。

从生物质资源出发经糠醛和糠醇转化合成乙酰丙酸酯的整个过程可以看出,反应步骤多、工艺复杂、所用能耗高,同时由于涉及到高压加氢反应,对反应设备要求高。因此,尽管糠醇能高效地醇解转化成乙酰丙酸酯,但从整个工艺计算乙酰丙酸酯收率不高、经济性差,不适合现阶段的规模化生产。

6 结语与展望

生物质能是唯一能提供液态燃料和化学品的可再生能源,为人类带来了新的能源契机。随着全球能源危机的日益加剧和气候环境的不断恶化,利用生物质资源替代石化原料生产重要的化工产品极具发展前景和应用价值。乙酰丙酸酯是其中一种重要的能源化学品,近年来已开发了多种潜在合成途径,进行了大量的相关研究,取得了较理想的成果。然而,高的转化分离成本仍然是制约这些技术发展及大规模工业化的主要障碍。具体体现在以下几个方面:缺乏高效、制备简单、低成本的清洁催化剂;不能高效地转化高底物浓度的生物质原料成目标产物;副反应多,产物种类复杂,分离纯化困难;缺乏有效的连续生产装备,整个转化分离过程能耗较高。针对这些问题及目前研究现状,今后应重视开展以下几个方面的研究。

(1) 侧重开展和开发直接以林业和农业生物质资源作为原料转化合成乙酰丙酸酯的研究和技术,同时尽量使生物质中其它组分得到充分有效利用,这将对资源可持续发展意义更加深远。目前多以纯纤维素和糖类作为研究对象进行转化,由于木质纤维原料结构的复杂性和组分的多样性,已开发的催化反应体系可能不完全适应天然的木质纤维原料,导致转化效率降低。同时,降解产物会更加复杂多样化,需开发更加有效的分离纯化技术。

(2) 开发价格低廉且绿色高效的催化体系和溶剂体系,提高反应效率和转化率。如尝试采用超低酸反应体系,它具有酸用量少、对设备腐蚀小、反应后处理简单等优点,因而被誉为绿色工艺而日益受到重视。现已成功应用于水解纤维素、聚戊糖成单糖等方面,表现出良好的反应活性^[49-51]。另可探索

两液相反应体系,使生成的产物及时移出反应相,促进反应向右进行,以便提高反应原料浓度,使最终生成产物浓度较高,从而实现生产和分离能耗的降低。

(3) 进一步改进和优化工艺路线,缩短工艺流程,提高总转化率。在目前已开发的转化途径中,纤维素生物质直接高温酸催化醇解成乙酰丙酸酯的转化合成方法,由于工艺过程简单,反应条件容易控制,已可达较高的收率,因而极具发展潜力,今后其开发利用应倍加关注。

(4) 加强生产设备创新,深入开展反应器结构对产物收率影响的研究,开发连续高效反应分离装备,降低能耗,提高效率。在此基础上,注重研究生产体系放大规律,为大规模装置的设计及工业化打下基础。

总的来说,未来研究应向工艺简单化、反应高效化、环境友好化、资源可持续化方向发展,尽力降低生产成本,减少能耗。相信随着研究的不断深入,乙酰丙酸酯生产技术必将取得更大进步和突破,从而实现大规模工业化,进入市场,为人类带来新的能源与化学品,逐步替代现有的石化工业体系。

参 考 文 献

- [1] Naik S N, Goud V V, Rout P K, Dalai A K. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2010, 14: 578—597
- [2] 林鹿(Lin L), 何北海(He B H), 孙润仓(Sun R C), 胡若飞(Hu R F). *化学进展(Progress in Chemistry)*, 2007, 19(7/8): 1206—1216
- [3] 孙绍晖(Sun S H), 孙培勤(Sun P Q), 马国杰(Ma G J), 衡明星(Heng M X), 陈俊武(Chen J W). *化学进展(Progress in Chemistry)*, 2010, 22(9): 1844—1851
- [4] Regalbuto J R. *Science*, 2009, 325: 822—824
- [5] Van de Vyver S, Geboers J, Jacobs P A, Sels B F. *ChemCatChem*, 2011, 3: 82—94
- [6] Rowley R L, Wilding W V, Oscarson J L, Zundel N A, Marshall T L, Daubert T E, Danner R P. *DIPPR Data Compilation of Pure Compound Properties*. New York: Design Institute for Physical Properties AIChE, 2004
- [7] Windom B C, Lovestead T M, Mascal M, Nikitin E B, Bruno T J. *Energ. Fuel*, 2011, 25: 1878—1890
- [8] Joshi H, Moser B R, Toler J, Smith W F, Walker T. *Biomass Bioenerg.*, 2011, 35: 3262—3266
- [9] Olson E S, Kjeldsen M R, Schlag A J, Sharma R K. *ACS Symp. Ser.*, 2001, 784: 51—63
- [10] Hayes D J. *Catal. Today*, 2009, 145: 138—151
- [11] Gürbüz E I, Alonso D M, Bond J Q, Dumesic J A. *ChemSusChem*, 2011, 4: 357—361
- [12] Hu X, Li C Z. *Green Chem.*, 2011, 13: 1676—1679
- [13] Garves K. J. *Wood Chem. Technol.*, 1988, 8: 121—134

- [14] Garves K. DE 3621517 A1, 1988
- [15] Tarabanko V E, Chernyak M Y, Stukalova Y S, Smirnova M A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2004, 2: 31—37
- [16] Bianchi D, Romano A M. US 0160479A1, 2011
- [17] Tominaga K, Mori A, Fukushima Y, Shimada S, Sato K. *Green Chem.*, 2011, 13: 810—812
- [18] Peng L C, Lin L, Li H, Yang Q L. *Appl. Energ.*, 2011, 88: 4590—4596
- [19] Peng L C, Lin L, Zhang J H, Shi J B, Liu S J. *Appl. Catal. A*, 2011, 397: 259—265
- [20] Deng W P, Liu M, Zhang Q H, Tan X S, Wang Y. *Chem. Commun.*, 2010, 46: 2668—2670
- [21] Rataboul F, Essayem N. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50: 799—805
- [22] Saravanamurugan S, van Buu O N, Riisager A. *ChemSusChem*, 2011, 4: 723—726
- [23] 吴晓宇 (Wu X Y), 吕秀阳 (Lü X Y), 陈天 (Chen T), 陈樟女 (Chen Z N). *化工学报 (CIESC Journal)*, 2010, 61 (10): 2585—2589
- [24] Mascal M, Nikitin E B. *ChemSusChem*, 2010, 3: 1349—1351
- [25] Le van Mao R, Zhao Q, Dima G, Petraccone D. *Catal. Lett.*, 2011, 141: 271—276
- [26] 彭红 (Peng H), 刘玉环 (Liu Y H), 张锦胜 (Zhang J S), 阮榕生 (Ruan R S). *化工进展 (Chemical Industry and Engineering Progress)*, 2009, 28 (12): 2237—2241
- [27] Bart H J, Reidetschlager J, Schatka K, Lehmann A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33: 21—25
- [28] Peng L C, Lin L, Zhang J H, Zhuang J P, Zhang B X, Gong Y. *Molecules*, 2010, 15: 5258—5272
- [29] Alonso D M, Bond J Q, Dumesic J A. *Green Chem.*, 2010, 12: 1493—1513
- [30] Van de Vyver S, Thomas J, Geboers J, Keyzer S, Smet M, Dehaen W, Jacobs P A, Sels B F. *Energ. Environ. Sci.*, 2011, 4: 3601—3610
- [31] 何柱生 (He Z S), 赵立芳 (Zhao L F). *化学研究与应用 (Chemical Research and Application)*, 2001, 13 (5): 537—539
- [32] 王树清 (Wang S Q), 高崇 (Gao C), 李亚芹 (Li Y Q). *上海化工 (Shanghai Chemical Industry)*, 2005, 30 (4): 14—16
- [33] Dharme S, Bokade V V. *J. Nat. Gas Chem.*, 2011, 20: 18—24
- [34] Yadav G D, Borkar I V. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2008, 47: 3358—3363
- [35] Lee A, Chaibakhsh N, Rahman M B A, Basri M, Tejo B A. *Ind. Crop. Prod.*, 2010, 32: 246—251
- [36] Mascal M, Nikitin E B. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47: 7924—7926
- [37] Mascal M, Nikitin E B. *Green Chem.*, 2010, 12: 370—373
- [38] Klaas M R G, Schöne H. *ChemSusChem*, 2009, 2: 127—128
- [39] Mascal M, Nikitin E B. *ChemSusChem*, 2009, 2: 859—861
- [40] Brasholz M, von Känel K, Hornung C H, Saubern S, Tsanaksidis J. *Green Chem.*, 2011, 13: 1114—1117
- [41] Lange J P, van de Graaf W D, Haan R J. *ChemSusChem*, 2009, 2: 437—441
- [42] Zeitsch K J. *The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By-products* (Ed. Zeitsch K J). Amsterdam: Elsevier, 2000
- [43] Li H X, Zhang S Y, Luo H S. *Mater. Lett.*, 2004, 58: 2741—2746
- [44] Hao X Y, Zhou W, Wang J W, Zhang Y Q, Liu S X. *Chinese J. Catal.*, 2005, 26: 935—937
- [45] Guigo N, Mija A, Vincent L, Sbirrazzuoli N. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, 9: 5359—5366
- [46] Bertarione S, Bonino F, Cesano F, Jain S, Zanetti M, Scarano D, Zecchina A. *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113: 10571—10574
- [47] Khusnutdinov R I, Baiguzina A R, Smirnov A A, Mukminov R R, Dzhemilev U M. *Russ. J. Appl. Chem.*, 2007, 80: 1687—1690
- [48] Zhang Z H, Dong K, Zhao Z B. *ChemSusChem*, 2011, 4: 112—118
- [49] Kim J S, Lee Y Y, Torget R W. *Appl. Biochem. Biotech.*, 2001, 91/93: 331—340
- [50] Ojumu T V, AttahDaniel B E, Betiku E, Solomon B O. *Biotechnol. Bioproc. Eng.*, 2003, 8: 291—293
- [51] Zhuang X S, Qi W, Yuan Z H, Wang Q, Tan X S. *J. Biobased Mater. Bio.*, 2010, 4: 35—39