

生物质制备乙酰丙酸酯研究进展



ZHAO Geng

赵 耿, 林 鹿, 孙 勇*

(厦门大学 能源研究院, 福建 厦门 361005)

摘 要: 随着煤、石油等不可再生资源的不断消耗,利用可再生的生物质资源生产燃料与化学品越来越受到人们的关注。乙酰丙酸酯作为一类重要的化学品,具有十分广泛的用途。本文综述了利用生物质生产乙酰丙酸酯的研究进展,并对今后的发展趋势进行了展望。

关键词: 生物质;乙酰丙酸酯

中图分类号:TQ351;TQ225

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2011)06-0107-05

Progress in Production of Alkyl Levulinates from Biomass

ZHAO Geng, LIN Lu, SUN Yong

(School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

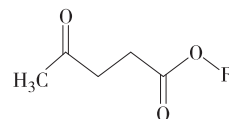
Abstract: With the decrease of unrenovable resources, it has become the global attention focussing on producing fuel and chemicals from renewable biomass resource. Alkyl levulinates, which have extensive uses in the chemical industry, are a kind of important chemical product. In this paper, the production of alkyl levulinates from biomass is reviewed, and the future research trends of the production are also prospected.

Key words: biomass; alkyl levulinates

目前,绝大多数的燃料与化学品主要从煤、石油等资源中获得,随着这类不可再生资源的不断消耗,人类社会面临前所未有的资源与能源危机。同时,化石燃料所造成的温室效应和其它环境问题也引起了人们的密切关注^[1]。生物质是一种可再生资源,具有数量巨大、价格低廉、可实现碳循环等优点,利用生物质资源制备燃料与化学品已成为国内外研究的热点^[2-6]。美国计划到 2020 年化学基础产品中至少有 10% 来自木质生物质,2050 年提高到 50%^[7],国内相关科研人员也在致力于这一领域的研究。乙酰丙酸酯是一类新型绿色化合物,可由生物质转化而来,具有十分广泛的用途。本文总结了利用生物质生产乙酰丙酸酯的几种方法,并探讨了其今后的发展趋势。

1 乙酰丙酸酯的性质与应用

乙酰丙酸酯是一类短链脂肪酸酯,一般为无色液体,沸点较高(其结构通式见右式)。从分子结构上看,乙酰丙酸酯都具有一个羰基和一个酯基,羰基上的碳-氧双键为强极性键,碳原子为正电荷中心,当羰基发生反应时,碳原子的亲电中心起着决定的作用。乙酰丙酸酯的羰基结构,使其可以异构化得到烯醇式异构体。因此,乙酰丙酸酯具有良好的反应活性,可发生水解、酯交换、加成、取代、氧化还原等反应^[8]。



乙酰丙酸酯是一类重要的有机化学品,可直接用作香料、食品添加剂、汽油添加剂和生物液体燃料等,被广泛应用于食品、化妆品、医药、塑料和交通运输等许多行业^[9-11]。乙酰丙酸酯用作汽油添加剂时,具有无毒、高润滑性、闪点稳定和具有良好的低温流动性等优点^[12]。表 1 比较了常用汽油含氧添加剂甲基叔丁基醚(MTBE)和几种乙酰丙酸酯的特性,从中可以看出:在汽油中添加相同质量的 MTBE 和乙酰

收稿日期:2011-03-11

基金项目:国家 973 计划资助(2010CB732201);中央高校基本业务费专项资金项目(2010121077)

作者简介:赵耿(1983-),男,河南南阳人,博士生,主要从事生物质能源化学研究

* 通讯作者:孙勇,助理教授,研究领域为生物能源与生物质转化利用;E-mail:sunyong@xmu.edu.cn.

丙酸酯,前者的燃烧需氧量明显高于后者;而掺合添加剂后汽油的辛烷值,两者相差不大^[13]。

表1 汽油添加剂 MTBE 和乙酰丙酸酯主要特性比较

Table 1 Main properties of gasoline additives MTBE and alkyl levulinates

添加剂 additive	含氧量/% oxygen content	燃烧需氧量 oxygen demand for combustion/%		辛烷值 octane number
		2.7% 添加剂 additive 2.7%	2.0% 添加剂 additive 2.0%	
甲基叔丁基醚 MTBE	18	11.0	14.9	109
乙酰丙酸甲酯 methyl levulinate	37	5.4	7.3	106.5
乙酰丙酸乙酯 ethyl levulinate	33	6.6	8.1	107.5
乙酰丙酸异丙酯 propyl levulinate	30	6.6	8.9	105
乙酰丙酸异丁酯 butyl levulinate	28	7.2	9.7	102.5

2 生物质制备乙酰丙酸酯的途径

目前,由生物质制备乙酰丙酸酯的途径主要有两条:酯化和醇解。酯化途径是先将生物质原料水解为六碳糖单体,进一步降解得到乙酰丙酸,乙酰丙酸和醇在酸或酶的催化下进行酯化反应,最终生成乙酰丙酸酯;而醇解途径则是先将生物质水解为六碳糖或糠醇,然后在酸性催化剂作用下进行醇解得到乙酰丙酸酯,也可以将木质生物质直接醇解来制备乙酰丙酸酯。

酯化途径制备乙酰丙酸酯的得率和产品纯度较高,但是由于现今合成乙酰丙酸的工艺存在着副反应较多,产物分离困难等诸多问题,造成乙酰丙酸的生产成本居高不下,从而限制了该途径的大规模应用。醇解途径具有工艺简单、成本低、污染小等优点,可能会成为今后主要的生产方法。

3 生物质制备乙酰丙酸酯的方法

3.1 酯化反应制备乙酰丙酸酯

乙酰丙酸酯的主要制备方法是先将生物质水解得到乙酰丙酸,再与醇进行酯化反应。作为乙酰丙酸酯前体物的乙酰丙酸是一种重要的平台化合物,是近年来的研究热点;而乙酰丙酸与醇进行酯化反应的研究主要集中在催化剂上,研究较多的两种催化剂为固体酸和酶。

乙酰丙酸具有高反应活性和广泛的用途,可由生物质转化而来^[14-18]。Yan 等^[17]在 220 °C 温度下,用 4.45% 的盐酸液化蔗渣和稻草 45 min,乙酰丙酸产率分别达到 22.8% 和 23.7%。Farone 等^[18]使用废弃生物质棉花秆、玉米秸秆、蔗渣等为原料生产乙酰丙酸及其重要的衍生物:将生物质与质量分数为 10%~30% 的硫酸混合,加热到 110~160 °C,反应 2~6 h,使纤维素和半纤维素水解,并使水解生成的糖降解成目标产物乙酰丙酸,产率可达 30.5%。

与传统液体酸催化剂相比,固体酸具有活性高、与反应物容易分离、无设备腐蚀和环境污染小、易回收、可重复使用和可实现连续生产等优点^[19]。Dharne 等^[20]将十二磷钨酸(DTPA)负载到高岭土 K10 上制成固体酸催化剂,在 120 °C 温度下催化乙酰丙酸与正丁醇反应合成乙酰丙酸正丁酯,最终乙酰丙酸的转化率可达 97%,生成乙酰丙酸正丁酯的选择性达 100%。王树清等^[21]用强酸性阳离子交换树脂作为催化剂,以乙酰丙酸、正丁醇为原料合成乙酰丙酸丁酯,其研究表明当反应温度 105 °C,反应时间 3 h, $n(\text{乙酰丙酸}):n(\text{正丁醇})$ 0.15:0.195, 催化剂用量 4.0% 时,产物收率可达到 90.65%,产品纯度在 98.0% 以上。何柱生等^[22]用以分子筛为载体的 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 固体超强酸为催化剂,以乙酰丙酸、乙醇为原料合成乙酰丙酸乙酯,当反应温度 110 °C,反应时间 1.5 h, $n(\text{乙酰丙酸}):n(\text{乙醇})$ 5:6, 催化剂用量 5.0% 时,产物得率可达到 96.5%。

作为生物催化剂,酶具有催化效率高,专一性强,反应条件温和等优点,被用于催化各种化学反应,催化酯化反应的酶主要是脂肪酶。Alice 等^[23]在无溶剂体系中,用固定化的脂肪酶 Novozym 435 作为催化剂,催化合成乙酰丙酸乙酯;使用响应面法对反应体系进行优化:当反应温度 51.4 °C,反应时间 41.9 min, $n(\text{乙酰丙酸}):n(\text{乙醇})$ 1:1.1, 酶用量 292.3 mg/L 时,乙酰丙酸的转化率可到达 96.2%。

Ganapati 等^[24]构建了用固定化脂肪酶 Novozym 435 催化合成乙酰丙酸正丁酯的反应动力学模型,该模型表明,该酶的催化类型符合乒乓反应机制,过量的正丁醇反而会抑制酶的催化。

3.2 六碳糖或糠醇醇解制备乙酰丙酸酯

生物质水解得到六碳糖或糠醇的成本要远低于水解得到乙酰丙酸,因此从经济效益上考虑,用六碳糖或糠醇醇解制备乙酰丙酸酯比用乙酰丙酸进行酯化更具优势。图 1 和图 2 分别给出了葡萄糖和糠醇^[25]醇解制备乙酰丙酸酯的反应步骤。

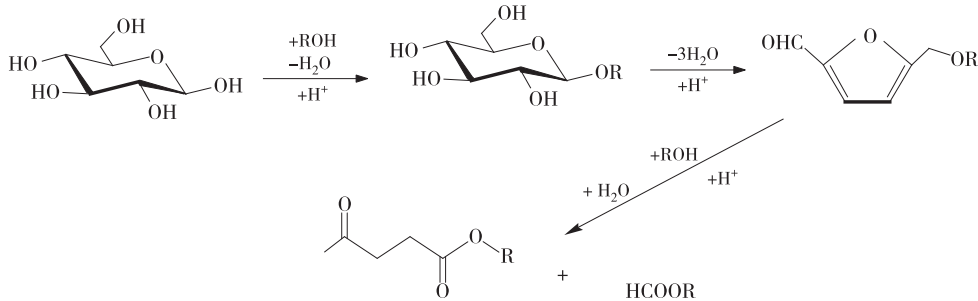


图 1 葡萄糖醇解制备乙酰丙酸酯的反应步骤

Fig. 1 Reaction scheme for the conversion of glucose to alkyl levulinates in alcohols

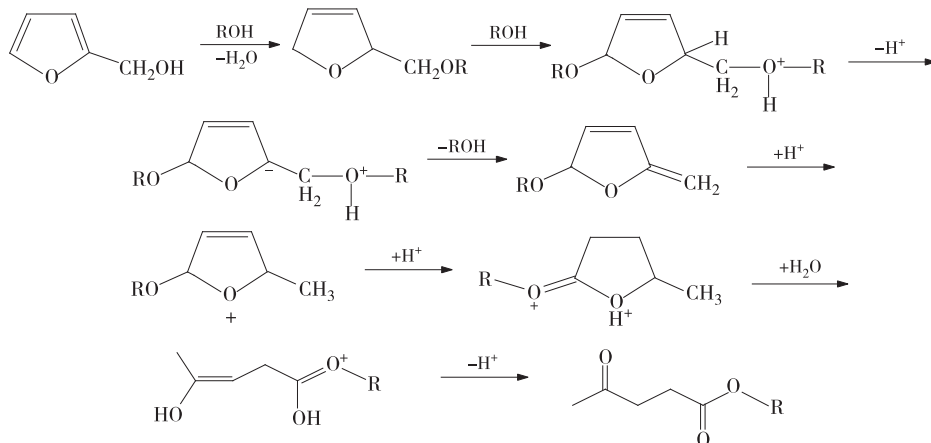


图 2 糠醇醇解制备乙酰丙酸酯的反应步骤

Fig. 2 Reaction scheme for the conversion of furfuryl alcohol to alkyl levulinates in alcohols

将生物质水解制备六碳糖或糠醇^[26-30]的方法主要有两种:酸水解和超临界水解。Um 等^[28]研究表明在温度 121 ℃,固液比 1:20,硫酸质量分数 2%,反应时间 120 min 时,原料玉米秸秆中 80% 的纤维素水解为葡萄糖。刘慧屏^[29]以稻秆和玉米秸秆为原料,在 380 ℃ 的超临界水条件下水解 20 s,得到六碳糖的产率分别为 24% 和 34%。

吕秀阳等^[8]发明了一种近临界甲醇中六碳糖醇解制备乙酰丙酸甲酯的方法,其步骤如下:在高压反应釜中加入甲醇、六碳糖和酸催化剂;升温至 150~200 ℃,醇解 0.5~11 h;醇解结束后,冷却至室温,打开排气阀收集副产物二甲醚;将醇解液蒸馏得到乙酰丙酸甲酯,产物的摩尔得率最高可达 55.8%。

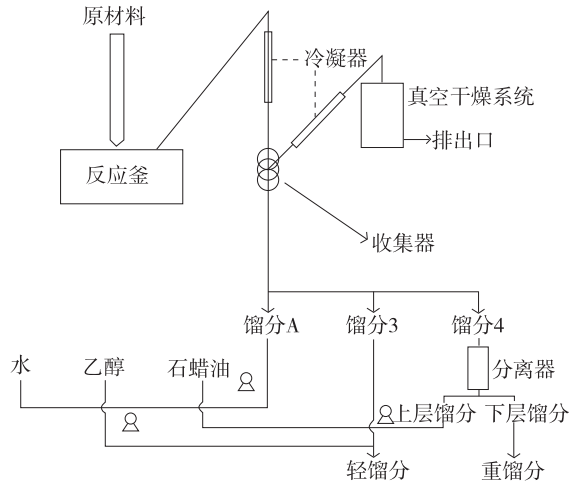
Zhang 等^[25]制备了一种新型固体酸催化剂[MIMBS]₃PW₁₂O₄₀,这种催化剂既含无机酸离子,又含有有机酸基团,能够高效催化糠醇醇解合成乙酰丙酸正丁酯,当反应温度 110 ℃,反应时间 10 h, n(糠醇):n(正丁醇)1.13:5,催化剂用量 5.0% 时,产物得率可达 93%。Jean-Paul 等^[31]研究了以多种强酸性阳离子交换树脂和沸石为催化剂,催化糠醇醇解制备乙酰丙酸乙酯,最终发现,当用离子交换树脂 Amberlyst 35 作为催化剂时,产物得率最高,可达 89%。

3.3 生物质直接醇解一步法制备乙酰丙酸酯

与前两种方法相比,生物质直接醇解一步法制备乙酰丙酸酯要求的工艺将更简单,生产成本也将进

一步降低,最近两年,国内外科研人员已开始进行这方面的研究。

Franck 等^[32]以固体酸 $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ 或 ZrS 为催化剂,在超临界甲醇中醇解微晶纤维素制备乙酰丙酸甲酯,但是产物的得率较低,只有将近 20%。Mao 等^[33]建立了一套木质生物质直接醇解制备乙酰丙酸酯的实验装置,其结构简图如下,需要指出的是,该装置对于将来的工业化生产具有一定的参考意义。该装置以纸浆、木屑或稻草为原料,在乙醇中醇解,3 种原料的转化率分别为 40.7%、27.5% 和 25.7%,乙酰丙酸酯得率分别为 25.9%、16.6% 和 13.8%。



孙勇等深入研究了以固体酸和超低酸作为催化剂,将生物质糖直接醇解制备乙酰丙酸乙酯的生产工艺,并建成了一套年生产能力为 100 t 规模的生物质糖一步法制备乙酰丙酸酯中试生产装置^[34]。

4 乙酰丙酸酯的分离

通过酯化途径制备乙酰丙酸酯副反应很少,产品纯度较高,只需经过简单的常压蒸馏除去未反应的物质即可;而醇解过程中副反应较多,造成产物成分十分复杂,后继分离也比较繁琐,其中生物质直接醇解的产物分离比六碳糖或糠醇醇解更加复杂、困难。目前,乙酰丙酸酯的分离纯化主要通过蒸馏的方法进行。

吕秀阳等^[8]先将得到的六碳糖醇解液用氢氧化钠或碳酸钠调 pH 值至中性,然后经过常压蒸馏除去低沸点产物及溶剂,再经过减压蒸馏得到乙酰丙酸酯,产品纯度最高可达 98.9%。Mao 等^[33]详细研究了木质生物质直接醇解后多组分产物的分离方法:先将醇解液在 93 °C 下常压蒸馏去除水、乙醇和甲酸乙酯等沸点较低的物质,然后向剩余的醇解液中添加正十二烷,在 250 °C 下降压蒸馏,最终得到的馏分分为两层,上层为正十二烷,下层为乙酰丙酸酯以及水、乙醇、糠醛等少量杂质,产物的纯度可达 83.3%。

5 展望

随着化石资源的不断消耗和全球范围内逐渐兴起的“低碳”革命,利用生物质资源制备燃料与化学品已是大势所趋。将来源丰富、价格低廉的生物质原料转化为新型绿色化合物乙酰丙酸酯,具有广阔的发展空间和巨大的经济价值。在今后的研究中,应侧重以下几个方面:1) 建立工艺简单,能耗较低的反应体系;2) 研制具有高催化活性、环境友好型的催化剂;3) 开发低成本、安全高效的产物分离纯化技术。若能克服这些方面的技术难题,在不久的将来,必定可以大规模工业化利用生物质制备乙酰丙酸酯。

参考文献:

- [1] 彭红,刘玉环,张锦胜,等. 生物质生产乙酰丙酸研究进展[J]. 化工进展,2009,28(12):2237-2241.
- [2] ATSUMI S, HANAI T, LIAO J C. Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels[J]. Nature,2008,451(7174):86-89.

- [3] KUNKES E L, SIMONETTI D A, WEST R M, et al. Catalytic conversion of biomass to monofunctional hydrocarbons and targeted liquid-fuel classes[J]. *Science*, 2008, 322(5900): 417-421.
- [4] 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.
- [5] BINDER J B, RAINES R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(5): 1979-1985.
- [6] CORMA A, IBORRA S, VELTY A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(6): 2411-2502.
- [7] 林鹿, 何北海, 孙润仓, 等. 木质生物质转化高附加值化学品[J]. *化学进展*, 2007, 19(7/8): 1206-1216.
- [8] 吕秀阳, 吴晓宇. 近临界甲醇中六元糖醇解制备乙酰丙酸甲酯的方法: 中国, CN101709033A[P]. 2010-05-19.
- [9] PAUL D B, DECATUR I L. Levulinic acid ester derivatives as reactive plasticizers and coalescent solvents; US, 20100216915[P]. 2010-08-26.
- [10] JUN H K, UNG-CHAN Y. Antibiotic, functional cosmetic and functional food containing levulinic acid and their derivatives; US, 20060241128[P]. 2006-10-26.
- [11] 林鹿, 薛培俭, 庄军平, 等. 生物质基乙酰丙酸化学与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 181-196.
- [12] HAYES D J. An examination of biorefining processes, catalysis and challenges[J]. *Catalysis Today*, 2009, 145(1/2): 138-151.
- [13] LEO E M, WILMINGTON D E. Preparation of levulinic acid esters from alpha-angelica lactone and olefins; use of ester compositions as fuel additives; US, 20050171374[P]. 2005-08-04.
- [14] PENG L C, LIN L, ZHANG J H, et al. Catalytic conversion of cellulose to levulinic acid by metal chlorides[J]. *Molecules*, 2010, 15(8): 5258-5272.
- [15] 孙勇, 林鹿, 邓海波, 等. 葡萄糖在甲酸体系中的降解研究[J]. *林产化学与工业*, 2008, 28(3): 50-54.
- [16] 姜华昌, 曾翎, 尹炳龙, 等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 固体超强酸的制备及其催化水解蔗糖生成乙酰丙酸[J]. *林产化学与工业*, 2010, 30(6): 61-65.
- [17] YAN L F, YANG N K, PANG H, et al. Production of levulinic acid from bagasse and paddy straw by liquefaction in the presence of hydrochloric acid[J]. *Clean*, 2008, 36(2): 158-163.
- [18] FARONE W A, CUZENS J. Method of the production of levulinic acid and its derivatives; US, 20006054611[P]. 2000-08-14.
- [19] 闵恩泽, 傅军. 绿色化工技术的进展[J]. *化工进展*, 1999, 18(3): 5-9, 14.
- [20] DHARNE S, BOKADE V V. Esterification of levulinic acid to *n*-butyl levulinate over heteropolyacid supported on acid-treated clay[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011, 20(1): 18-24.
- [21] 王树清, 高崇, 李亚芹. 强酸性阳离子交换树脂催化合成乙酰丙酸丁酯[J]. *上海化工*, 2005, 30(4): 14-16.
- [22] 何柱生, 赵立芳. 分子筛负载 $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ 催化合成乙酰丙酸乙酯的研究[J]. *化学研究与应用*, 2001, 13(5): 540-542.
- [23] ALICE L, NAZ C, MOHD B, et al. Optimized enzymatic synthesis of levulinate ester in solvent-free system[J]. *Industrial Crops and Products*, 2010, 32: 246-251.
- [24] GANAPATI D Y, INDRAKANT V B. Kinetic modeling of immobilized lipase catalysis in synthesis of *n*-butyl levulinate[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(4): 3358-3363.
- [25] ZHANG Z H, DONG K, ZHAO Z B. Efficient conversion of furfuryl alcohol into alkyl levulinates catalyzed by an organic-inorganic hybrid solid acid catalyst[J]. *ChemSusChem*, 2011, 4: 112-118.
- [26] TROFIMOVA N N, BABKIN V A. Study of the acid hydrolysis of polysaccharides from larch wood for obtaining crystalline glucose[J]. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2010, 36(7): 847-852.
- [27] SAKA S, UENO T. Chemical conversion of various celluloses to glucose and its derivatives in supercritical water[J]. *Cellulose*, 1999, 6(3): 177-191.
- [28] UM B, KARIM M, HENK L. Effect of sulfuric and phosphoric acid pretreatment on enzymatic hydrolysis of corn stover[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2003, 105(8): 115-125.
- [29] 刘慧屏. 超/亚临界水两步法水解生物质制取还原糖[D]. 大连: 大连理工大学硕士学位论文, 2010.
- [30] 汪利平, 吕惠生, 张敏华. 纤维素超临界水解反应的研究进展[J]. *林产化学与工业*, 2006, 26(4): 117-120.
- [31] JEAN-PAUL L, WOUTER D, RENE J. Conversion of furfuryl alcohol into ethyl levulinate using solid acid catalysts[J]. *Chem Sus Chem*, 2009, 2: 437-441.
- [32] FRANCK R, NADINE E. Cellulose reactivity in supercritical methanol in the presence of solid acid catalysts. Direct synthesis of methyl-levulinate[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, 50: 799-805.
- [33] MAO R, ZHAO Q, DIMA G, et al. New process for the acid-catalyzed conversion of cellulosic biomass (AC3B) into alkyl levulinates and other esters using a unique one-pot system of reaction and product extraction[J]. *Catalysis Letters*, 2010, 141(2): 271-276.
- [34] 孙勇. 我院生物质一步法制备乙酰丙酸酯中试生产线调试成功[EB/OL]. [2010-12-31]. <http://energy.xmu.edu.cn/details.asp?id=722>.