

γ -戊内酯的制备及其在纤维素生物质转化方面的应用

徐蕊¹, 司传领^{1,2*}, 孔凡功², 李晓云^{1,2,3}

(1. 天津科技大学天津市制浆造纸重点实验室, 天津 300457; 2. 齐鲁工业大学生物基材料与绿色造纸国家重点实验室, 济南 250353; 3. 天津科技大学天津市海洋资源与化学重点实验室, 天津 300457)

摘要: γ -戊内酯是以木质纤维素生物质为原料制备的一种潜力巨大的平台化合物, 它既可转化为高密度燃料、相关高分子材料以及其他高价值化学品, 也可作为绿色溶剂促进木质生物质向其他高值方向转化。在化石能源日益紧俏、环境问题日益严重的今天, 对 γ -戊内酯进行深入研究显得尤为重要。但在实际生产中, 仍存在产量低、除杂难等经济环保类问题需要解决。基于 γ -戊内酯研究的最新进展, 从 γ -戊内酯的制备与应用两方面进行了论述, 综述了生物质催化生产 γ -戊内酯的研究进展, 说明不同底物生产 γ -戊内酯的理论基础与优缺点, 并以贵金属和非贵金属催化剂为界, 分类讨论了多种用于合成 γ -戊内酯的催化剂。最后, 结合 γ -戊内酯在纤维素生物质转化应用方面的进展情况, 探索了 γ -戊内酯与其他相关有机物之间的制备关系, 为 γ -戊内酯的进一步开发利用提供了思路。

关键词: γ -戊内酯; 合成; 生物质转化; 绿色溶剂; 催化

中图分类号: TQ352; S785

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):

文章编号: 2096-1359(2020)02-0020-09



Synthesis of γ -valerolactone and its application in biomass conversion

XU Rui¹, SI Chuanling^{1,2*}, KONG Fangong², LI Xiaoyun^{1,2,3}

(1. Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, Tianjin University of Science & Technology, Tianji 300457, China; 2. State Key Laboratory of Biobased Material and Green Papermaking, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Jinan 250353, China; 3. Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Energy is an essential item for human survival and social development. As the energy price continues to increase, the perception has been grown that bioenergy can provide great environmental advantages over fossil energy sources. By contributing to the increased energy security, bioenergy also has strategic implications, particularly for oil importing countries. The bioenergy can help reduce greenhouse gas emissions, which is one of the most important global concerns. However, there are challenges to be overcome before the full utilization of bioenergy. A number of problems associated with bioenergy production, especially regarding large-scale industrial operations, have been placed high on the priority list. Made from lignocellulosic biomass, γ -valerolactone (GVL) is a potential platform compound. With the increasing demand for energy and the increasingly prominent environmental problems, it is essential to extend the applications of GVL. GVL can be converted into high-value chemicals, and can also be used as a green solvent to promote the conversion of biomass to other high-value chemicals. The synthesis of GVL from furans or lignocellulosic biomass was reported in many studies, and varied reaction mechanisms have been proposed. However, in the large-scale production, it still needs to be further investigated to achieve more economical and environmentally friendly applications. Based on the latest research achievements in the study of GVL, the progress in the research and production of GVL from biomass was reviewed, and the theoretical basis, advantages and disadvantages of different substrates for the production of GVL were discussed in detail. Several types of catalysts for the synthesis of GVL were classified and discussed on the basis of noble and non-noble metal catalysts, which provided a basis for the design of new catalysts. The application of GVL as a green solvent for the valorization of lignocellulosic biomass has been studied in depth, which is directly related to the production and yield improvement of target products such as sugar monomer and furfural. The relationship between GVL and other platform compounds was explored by combining

收稿日期: 2019-04-03

修回日期: 2019-07-23

基金项目: 天津市重点研发计划科技支撑重点项目(19YFZCSN00950); 第64批中国博士后科学基金面上资助(2018M641661); 天津市制浆造纸重点实验室基金资助(201810); 天津市海洋资源与化学重点实验室基金资助(2018-09)。

作者简介: 徐蕊, 女, 博士, 研究方向为农林生物质。通信作者: 司传领, 男, 教授。E-mail: sichli@tust.edu.cn

with the development of the GVL research. Finally, this work also proposed new approaches and challenging strategies for the further development and applications of GVL in the industrial productions.

Keywords: γ -valerolactone; synthesis; biomass conversion; green solvent; catalyst

近年来,人类对石油类不可再生碳源的急剧消耗使之日益紧俏。从燃料能源到材料、化学品的生产,对它的严重依赖制约着人类的生存和社会的发展,因此具有相对优势的再生性碳源亟待开发。 γ -戊内酯(γ -valerolactone, GVL),作为一种可再生的生物质基平台化合物,被广泛应用于石油化工、医药食品等领域。其应用潜能的进一步开发,对缓解化石资源紧张态势、推动可再生资源利用和社会的可持续发展都有重要意义;其稳定、低毒、易储运、极易溶于水等物化性质,也使之具有良好的前景和更广阔的开发空间。尤其在木质生物质催化转化领域中,其既可作为溶剂,也可用于合成高附加值相关化学品,还可作为合成聚合材料及液体燃料的原料。笔者结合近年来 γ -戊内酯的合成方法、相关催化反应体系及其在纤维素生物质转化应用方面的研究进展,通过梳理 γ -戊内酯与其相关衍生物之间的关系,总结 γ -戊内酯在已开发领域取得的研究成果,为 γ -戊内酯的生产及其升级应用提供新思路。

1 γ -戊内酯的合成途径

由于丰富的原料来源和优良的物化性质,GVL正逐步成为一种具有巨大开发潜力的燃料替代品。近年来,越来越多研究人员将关注点放在了GVL的高效制备上,并开发了半纤维素与糠醛共转化等多种新途径,使低廉易得的生物质得以高值化利用。同时,在制备GVL的过程中,类似Ni/ZrO₂-SiO₂等相关催化剂的开发,也使GVL在制备中有了更高的得率^[1]。

当以生物质衍生化合物作为反应原料制备GVL时,较常见的中间反应物有乙酰丙酸、乙酰丙酸酯和糠醛。近年来,研究人员对各路径的开发研究都有新进展,不考虑中间副产物的情况下,可将GVL的制备反应路径归纳为图1。

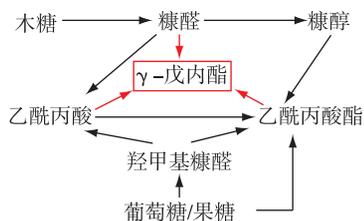


图1 生物质衍生化合物制备GVL的基本路径
Fig. 1 Basic pathway of converting biomass into GVL

1.1 由乙酰丙酸制备 γ -戊内酯

经大量实验证实,由乙酰丙酸(levulinic acid, LA)转化为GVL的过程,实际就是长链加氢和脱水成环的过程。因此,该反应的完成主要有两种路径(图2):一种是先加氢后脱水的过程,即LA先在羰基上加氢生成 γ -羟基戊酸中间体,而后 γ -羟基戊酸分子中的羟基与羧基发生分子内脱水环合转化成GVL;另一种是先脱水后加氢的过程,即LA的4位羰基先发生烯醇化,烯醇化产物经过分子内酯化脱去一分子水形成当归内酯,而后当归内酯中的双键被还原为单键生成GVL^[1]。

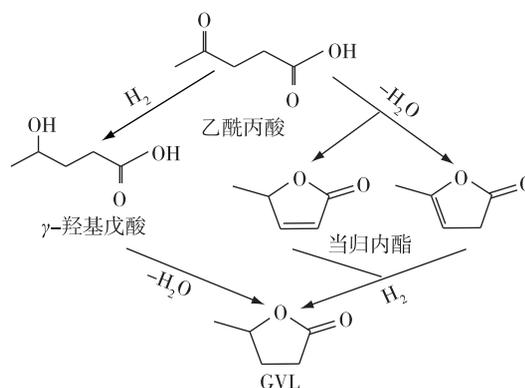


图2 乙酰丙酸生成GVL的基本路径
Fig. 2 Basic pathway of converting levulinic acid into GVL

已有研究资料显示^[2],LA的加氢反应路线与反应介质、反应体系及催化剂都有一定的联系,且LA的催化加氢过程遵循Langmuir-Hinshelwood动力学模型,LA与氢供体扩散到催化剂表面并形成活化中间体,活化中间体间发生反应,生成物进而从催化剂表面解吸扩散。

在水溶液体系的反应中无法检测到羟基戊酸,表明在该反应中闭环反应是快反应,而羟基戊酸的生成成为限速步骤;在醇溶液体系的反应中,LA则首先与醇生成酯,继而在催化剂作用下脱醇后闭环生成GVL;而在酸性条件下的反应中,LA加氢生成戊烯酸,而后脱水关环生成 α -当归内酯或 β -当归内酯,最后加氢还原为GVL。图3为3种溶剂反应体系过程。同时,LA加氢还原的过程中易生成中间副产物,GVL也会进一步加氢生成2-甲基四氢呋喃(2-MTHF)或1,4-戊二醇(1,4-PDO),降低GVL的选择性。因此,促进中间产物转化为目标产物以及避免目标产物的加氢,都可提高GVL的选择性。

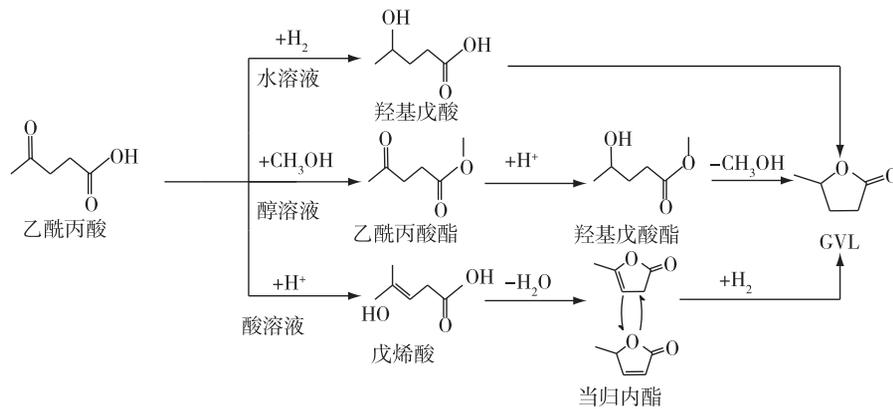


图3 乙酰丙酸在不同溶剂中生成 GVL 的路径

Fig. 3 Pathway of converting levulinic acid into GVL in different solvents

1.2 由乙酰丙酸酯制备 γ -戊内酯

除 LA 外,乙酰丙酸酯在结构中也存在羰基,可通过催化转移反应实现加氢,作为反应底物在还原条件下合成 GVL。且研究表明,同条件下乙酰丙酸酯生成 GVL 的产率更高且分离过程简单。

根据 Li 等^[3]的研究表明,其所制备的 Ni-Fe/AC 催化剂可用于催化乙酰丙酸乙酯转化制备 GVL,在较温和的反应条件下可获得 99% 的 GVL 的产率。同时,Zhou 等^[2]所合成的 Co/TiO₂ 催化剂,在对乙酰丙酸酯催化加氢转化为 GVL 方面也展示出了较高的催化活性。

Mei 等^[4]以 ZrO₂ 为催化剂、乙酰丙酸酯为反应底物和醇为氢源,在 150 °C 下反应 16 h,最终获得 GVL 产率在 85% 以上。Tang 等^[5]以 ZrO(OH)₂ · xH₂O 为催化剂,乙酰丙酸乙酯为反应底物,在 200 °C 下获得了产率 94.5% 的 GVL。由此可见,乙酰丙酸酯的催化加氢为 GVL 的合成提供了一种可行方案。

而在 LA 及其酯加氢制备 GVL 的过程中都会用到贵金属催化剂(如 Au、Ru、Ir、Pt、Pd)。虽然这

些催化剂的应用使 GVL 获得了较高收率^[6],但其昂贵的价格及稀少的存在抑制了它的大规模应用。另一方面,反应过程中还需要氢气或甲酸等作为氢供体,但氢气的存储及操作条件的严苛和甲酸的腐蚀性都增大了成本,限制了该方法工业化的应用。

1.3 由糠醛制备 GVL

糠醛是一种来源于木质纤维素生物质且已工业化生产的化学品,通常由木糖脱水形成,而木糖则可由玉米芯、秸秆等聚戊糖含量丰富的农业废弃物水解产生。因此,糠醛相较于乙酰丙酸和乙酰丙酸酯廉价易得,由糠醛制备 GVL 更具有规模化应用的前景。

在糠醛转化为 GVL 的基本路径(图 4)中,糠醛首先在 Lewis 酸催化剂作用下转化为糠醇(FA),其中 FA 在酸性催化剂的作用下部分转化为糠醚(FE);FA 和 FE 继而在 Brønsted 酸作用下水解开环为乙酰丙酸酯类(PL);而后绝大多数 PL 在 Lewis 酸催化下生成了相应的 4-羟基戊酸盐(4-HPs),也有少部分转化为呋喃酮(MF);最后 4-HPs 和 MF 都内酯化形成 GVL。

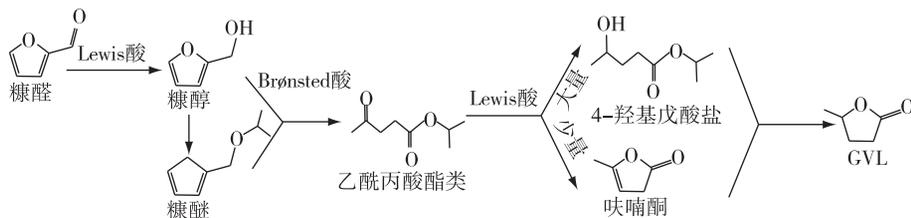


图4 糠醛生成 GVL 的基本过程

Fig. 4 Basic pathway of converting furfural into GVL

近年来,关于糠醛制备 GVL 的研究也有了大量实例。Zhu 等^[7]利用 ZSM-5 催化玉米芯木聚糖,在 170 °C 下转化得到了产率为 81.8% 的糠醛。而后,利用 ZSM-5 负载的 Au/ZrO₂ 催化剂转化糠醛制备 GVL,产率达到 80.4%。纳米金粒子良好的分散

性,使 Au/ZrO₂ 具有界面相互作用,且 ZSM-5 有大量酸位点和交叉通道,这些因素都协同促进了该反应的发生。该催化体系可以通过两步法将半纤维素转化成 GVL,最终可得到 61.5% 的 GVL 总收率。而混合催化剂经过四轮反应循环仍相当稳定,未检

测到浸出物。这表明,可以实现在不使用液体酸和外部 H_2 的温和条件下生产 GVL。Bui 等^[8] 开发出了一种 GVL 的串联生产方式:木糖在氯化钠、水和 2-丁醇混合体系中酸解脱水生成糠醛;而后,糠醛在 Zr-beta 为 Lewis 酸, Al-MFI-ns 为 Brønsted 酸的混合催化剂作用下,转化为 GVL。但在该反应体系中,糠醛的转化是依靠两种催化剂协同完成的,致使传质效率低下,抑制反应进程,影响产物收率。

2018 年,鲁怡娟^[9] 将关注点放在了氮掺杂的碳材料上,并以 H β 负载的 Zr 掺杂的碳氮材料为催化剂用于糠醛一锅法转化 GVL 的反应中,结果显示效果最好的是 10-Zr-C₃N₄-H β 。该催化剂在 160 °C, 异丙醇体系下反应 18 h 效果最佳,糠醛转化率可达 100%,可获得 91.15% 的 GVL 收率,且该催化剂不含贵金属,成本低廉,制备方法十分简单,具有极高的工业化应用价值。

2 γ -戊内酯合成中涉及的催化剂

无论用哪种反应底物制取 GVL, 催化剂的应用是必不可少的,它提供的酸性位点为反应的发生创造了条件。笔者综合近年来关于制备 GVL 相关的催化剂进展情况,按照贵金属和非贵金属分类对

其情况进行了不完全总结。

2.1 贵金属催化剂

贵金属催化剂是制备 GVL 最常用的催化剂。Upare 等^[10] 分别研究了碳负载的 Ru、Pd、Pt 催化剂在乙酰丙酸加氢制备 GVL 过程中的情况,结果显示 5% Ru/C 催化剂对 GVL 的选择性最好。

余皓等^[11] 公开了一种硫掺杂碳材料的负载钌催化剂催化 LA 制备 GVL 的方法,他们以碳纳米管 (CNTs) 为前体,用化学气相沉积制备掺硫纳米管,并以此为载体通过均相氧化法制得 Ru/S-CNTs 催化剂。该催化剂可在温和的条件下促进乙酰丙酸加氢还原制备 γ -戊内酯,且在水溶液中有高活性和选择性。

以生物质为原料制备 GVL 的方法吸引了许多科学家的目光,目前的研究结果表明,在贵金属催化剂中,Ru 基催化剂催化效果最优。Pd、Pt 等其他贵金属催化剂也会产生一定的催化效果,但会将 GVL 进一步转化为 MTHF 和 1,4-戊二醇,故而选择性不佳^[12]。

表 1 总结了近年来有关贵金属催化剂制备 GVL 的部分代表性工作,并详细比较了其反应条件和产率。

表 1 贵金属催化剂催化制备 GVL

Table 1 Synthesis of GVL catalyzed by noble metal catalysts

贵金属催化剂	反应底物	反应溶剂	氢源	反应温度/°C	反应时间/h	产率/%	参考文献
5% Ru/C	乙酰丙酸	水	甲酸	150	5.0	90.0	[6]
5% Au/ZrO ₂	乙酰丙酸	水	甲酸	150	5.0	97.0	[6]
ZSM+Au/ZrO ₂	糠醛	2-丙醇	-	120	24.0	77.5	[7]
5% Ru/C	乙酰丙酸	二氧六环	2.5MPa H ₂	265	50.0	98.6	[10]
Ru/S-CNTs	乙酰丙酸	水	4.0MPa H ₂	120	4.0	80.7	[11]
Pd/CeO ₂	乙酰丙酸	异丙醇	4.0MPa H ₂	90	1.5	99.9	[13]
5% Ru/C	乙酰丙酸	三乙胺	甲酸	160	3.0	80.7	[14]
r-Ru-NH ₂ -Al ₂ O ₃	乙酰丙酸	水	4.0MPa H ₂	25	13.0	99.1	[15]
Au-Pd/TiO ₂	乙酰丙酸	二氧六环	4.0 MPa H ₂	200	5.0	97.5	[16]
Ru/TiO ₂	乙酰丙酸	二氧六环	4.5 MPa H ₂	150	4.0	96.0	[17]
Ru(acac) ₃ +TPPMS	乙酰丙酸	水	5.0MPa H ₂	140	5.0	88.4	[18]
Ru-Ni/Meso-C	乙酰丙酸	-	4.5MPa H ₂	150	2.0	96.0	[19]
5% Ru/羟基磷灰石	乙酰丙酸	水	0.5MPa H ₂	70	4.0	99.0	[20]
Ru/HPA	乙酰丙酸	水	0.5MPa H ₂	70	4.0	99.0	[20]
Pd/MCM-41	乙酰丙酸	水	6.0MPa H ₂	240	10.0	96.3	[21]
Ru/SPEs	乙酰丙酸	水	3.0MPa H ₂	70	2.0	87.9	[22]
Ir/CNT	乙酰丙酸	水	2.0MPa H ₂	50	1.0	99.0	[23]

2.2 非贵金属催化剂

与贵金属催化剂相比,非贵金属催化剂更价低易得,因此许多科学家也将目光转向非贵金属催化剂的制备与应用,该类催化剂的研发为反应的优化提供了新思路。表 2 收集了部分近年来利用非贵

金属催化剂催化生产 GVL 的数据,对反应条件与相应产率做了详细对比。

Li 等^[24] 用共沉淀法合成了一系列混合氧化物纳米颗粒,这些纳米催化剂具备酸碱二重性,对 GVL 的合成具有协同作用。结果显示,在不使用

外部氢源的情况下,以磁性纳米颗粒 Zr_5Ni_5 作催化剂,在 200 °C 下反应 3 h, GVL 可获得的最大产率为 95.2%。其研究还显示,还原后的磁性镍-氧化锆纳米颗粒可直接高效转化生物质衍生物(如果糖、葡萄糖、纤维二糖和羧甲基纤维素)为 GVL。此外,磁性 Zr_5Ni_5 纳米颗粒可很方便地由磁铁回收,进行至少 5 次的重复利用。

近年来杂原子(N、P、S 等)掺杂的介孔碳材料

也吸引了许多研究人员的关注^[14,16-17]。以氮掺杂的碳材料为载体,在其上负载金属,氮原子的掺入能改变载体表面的性质,提高载体与金属颗粒间的相互作用力,使金属粒子分散更均匀,也加快催化体系中的电子转移。将此类掺杂的介孔碳材料应用到制备 γ -戊内酯的加氢反应中,催化活性更强且稳定性更高,具有较高的研究价值。

表 2 非贵金属催化剂催化制备 GVL

Table 2 Synthesis of GVL catalyzed by non-noble metal catalysts

非贵金属催化剂	反应底物	反应溶剂	氢源	反应温度/°C	反应时间/h	产率/%	参考文献
Zr(OH) ₄	乙酰丙酸乙酯	二丁醇	-	200	1	81.3	[5]
Zr-beta	乙酰丙酸	二丁醇	-	120	11	98.9	[8]
Zr-beta	乙酰丙酸乙酯	二丁醇	-	120	5	97.9	[8]
10-Zr-C ₃ N ₄ -H β	糠醛	异丙醇	-	160	18	91.2	[9]
磁性纳米 Zr ₅ Ni ₅	乙酰丙酸乙酯	2-丙醇	-	200	3	95.2	[24]
Cu/ZrO ₂	乙酰丙酸	乙醇	3.5MPa H ₂	200	5	90.0	[25]
Cu-Al ₂ O ₃	乙酰丙酸	水	3.5MPa H ₂	200	5	100.0	[25]
CuAg/Al ₂ O ₃	乙酰丙酸	四氢呋喃	1.4MPa H ₂	180	-	99.9	[26]
三偏磷酸 Zr	乙酰丙酸乙酯	异丙醇	-	160	8	96.2	[27]
三偏磷酸 Zr	乙酰丙酸	异丙醇	-	160	4	97.7	[27]
MgO-Al ₂ O ₃ /Ni	乙酰丙酸	二氧六环	3.0MPa H ₂	160	1	99.7	[28]
Ni/SiO ₂	乙酰丙酸	蒸汽	1.0MPa H ₂	250	-	87.0	[29]
Cu-Cr 氧化物	乙酰丙酸	水	7.0MPa H ₂	200	10	90.7	[30]
Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	乙酰丙酸乙酯	异丙醇	-	120	3	88.6	[31]
Cu/ZnO	乙酰丙酸乙酯	异丙醇	-	120	3	82.4	[31]
Zr-MOFs	乙酰丙酸乙酯	二戊醇	-	200	2	92.7	[32]

由于反应时间、反应温度以及催化剂原料价格、制备难易程度等方面的不同,在实际应用过程中不能简单地将 GVL 的收率作为评判催化剂的唯一标准。贵金属催化剂由于本身的优良性质,往往可获得较高的产物得率和重复使用率,但其高昂的价格使该类催化剂难以广泛应用到实际生产中。在对非贵金属催化剂的研发中,研究人员通过负载其他粒子、改变空间结构等方式,也使 GVL 的产率得到了明显提高。表 1 显示,在贵金属催化剂中,近年来对 Ru 基催化剂的实验研究明显较多;表 2 显示,近年来对非贵金属催化剂的开发中,Zr 基催化剂的研究开发极具热度。Ru 基、Zr 基催化剂因高熔点、难溶于水等特点,易于回收利用,而在实际的生产中催化剂的回收率、重复使用效果也是极需要关注的方面。

3 γ -戊内酯在纤维生物质催化转化方面的应用

GVL 是一种绿色有机溶剂,由于其具备较高的沸点、闪点和化学稳定性,被广泛应用于有机合

成和生物炼制领域。Strappaveccia 等^[33]以 GVL 为溶剂所进行的 Mizoroki-Heck 反应结果证实,GVL 作溶剂效果明显优于传统有机溶剂。其他诸如 Hiyama 反应、Catellani 反应、Sonogashira-Hagihara 反应等经典有机反应^[34]在 GVL 溶剂中也显示出了高效的反应活性。壳牌公司开发的多个工艺表明,在使用 GVL 等有机溶剂的情况下,可提高产品的产率。这是因为催化剂在 GVL 溶剂中具有极高的稳定性,活性元素流失量最少,而且将催化剂过滤后加入少量水即可实现与产物的分离。

3.1 作为溶剂所产生的效应

3.1.1 γ -戊内酯作为溶剂的效应机理

Fegyvermeki 等^[35]于 2010 年提出了 GVL 可作为一种新型绿色溶剂,不仅克服了化石能源类溶剂的不可再生性,也削弱了传统溶剂对环境和人体健康的威胁。GVL 对催化剂的作用表现在:GVL 作为非质子溶剂影响催化剂酸位点的稳定性,对酸性位点的干扰会促使酸质子与其反离子重组,当催化剂中酸性质子活跃时,会加快催化反应的速率。根据 Tsilomelekis 等^[36]关于 HMF 在有机溶剂中的试

验显示,C=O基团会先溶于非质子溶剂中,而溶于这类溶剂中的反应无对亲核攻击的敏感性低,且不宜发生不良水合作用形成腐殖质,因而反应更为稳定,所获得的产率远高于在水相中所得。该结论在Heltzel等^[37]关于GVL作溶剂体系的研究结果中也得到了论证。

3.1.2 γ -戊内酯与产物的分离方法

一般情况下,GVL的回收方法简单且有效。因其不与水形成共沸物,而水可通过蒸馏除去,GVL回收较乙醇回收所需的能量更少。在具体实践应用中,已有部分研究人员涉猎过GVL的分离工作。Wettstein等^[38]将渗透压较大的水相部分加入至体系内,使得催化剂进入水相,LA等有机产物进入GVL相;而后向有机相中加入RuSn/C加氢催化剂,使得LA转化为GVL;且纤维素和胡敏素可溶解于GVL,也避免了固体副产物的过滤分离。Luterbacher等^[39]通过加入氯化钠或液态CO₂,实现了从反应产物中回收GVL,且最终反应得到的糖浓度比用纯水作溶剂获得的糖浓度高出8倍以上。同时,实验显示若CO₂萃取的GVL被再循环,参与再循环的糖都会导致生物质转化后产物浓度的增加,且GVL在循环过程中保持稳定。

3.1.3 应用于制备纤维生物质衍生化学品

GVL作为一种反应介质不仅为化学反应的发生提供了场所,而且可作为反应过程中电子传递的媒介,改变质子化过渡态稳定性进而影响反应动力学。另一方面,GVL通过溶解木质素和增加酸性质子活性,提高糖化速率,通过对催化剂的作用增加酸催化反应的速率^[40]。

GVL作为溶剂应用于糖类的制备:GVL/水体系在酸催化糖化过程中,葡萄糖产量提高了近80%,是相同体系用水的两倍^[39]。而纤维二糖在GVL/水体系中水解生成葡萄糖的速率常数是纯水中的30倍,表观活化能也降低约1/3。Luterbacher等^[39]报道了以生物质衍生的GVL、水和稀酸为混合溶剂,中试规模生产可溶性碳水化合物。研究结果显示,与以水或水/乙醇为溶剂的转化相比,GVL/水溶胶通气系统中的总糖产量显著增加。

GVL作为溶剂应用于糠醛的制备:GVL不仅加快糠醛的生成速率,还可通过屏蔽效应对糠醛进行保护,使糠醛存在于反应介质中保持稳定状态。同时,糠醛与GVL分子间形成氢键的越强,糠醛稳定性越高。Zhang等^[41]于开发了一种一锅法单相反应体系,可将木糖、木聚糖和玉米芯高效地转化为糠醛。在GVL/水中以FeCl₃为催化剂,将玉米芯

在185℃下处理100min,糠醛得率可达79.6%,而溶剂中水的加入,虽然一定程度上降低了反应速率,但对抑制糠醛在GVL中的降解有积极作用。

GVL作为溶剂应用于LA和5-羟甲基糠醛(HMF)的制备:HMF可在GVL的酸性溶剂体系中进一步脱羧生成LA。Alonso等^[42]研究显示,在GVL/H₂O混合溶剂中,纤维素降解制备LA的得率可达69%,而纯水体系中仅为20%。Qi等^[43]以GVL为溶剂,研究了葡萄糖、果糖、蔗糖向HMF和LA/甲酸的转化反应。结果显示,在GVL作溶剂的酸性体系中,原料都可分解转化产生HMF和LA,且当LA达到最大产率没有降低,表明LA在反应条件下具有较高的稳定性。该研究结果表明,改变酸浓度能够调节产物的类型,从而实现目标产物的选择性转换。

3.2 γ -戊内酯用于木质纤维生物质的分级

3.2.1 木质纤维生物质分级意义

木质素是苯丙烷单体组成的聚合物,是三维网状结构的大分子,在空间上以网状结构与纤维素和半纤维素相互缠绕。在解聚分离过程中由于木质素单体间连接方式复杂,结合键的断裂不均,致使木质素分子量间差异较大,多分散性高。因此,可通过分级的方式,将木质素分成不同分子量的多分散性较低的木质素。同时,不同分子量的木质素具有不同的应用优势,也可据其性能优势分别转化利用。

3.2.2 γ -戊内酯用于木质纤维生物质分级的机理

GVL作为一种溶解解聚木质素的极性非质子溶剂,可在温和的条件下增加裂解木质素的醚键活性,加快木质素的解聚速率。而GVL/H₂O溶剂体系中反应活化能的降低,导致纤维素酶水解和木糖脱水的速率增加。Fang等^[44]发现在木质纤维生物质的分级分离中,GVL/H₂O有助于木质素中 β -O-4芳醚键的断裂,而其中水含量影响木素脱除。当GVL/H₂O溶剂体系中含水量在35%~50%时最利于木素脱除,制得的纤维素浆料纯度可达90.3%。

此外,结合Luterbacher等^[45]的研究,将经GVL处理后分离所得的纯纤维素固体做X射线衍射显示,GVL增加了活性高的非晶纤维素部分,说明GVL的存在可能在破坏纤维素的结晶性中发挥作用。在Luterbacher等^[39]在进一步研究中也发现,即使温度在120.8℃以下,GVL仍能快速溶解去除70%以上的木质素。同时,GVL也防止了木质素副产物于纤维素表面再沉淀。

Luterbacher 等^[45]在研究中演示了以 GVL 为溶剂,通过生物质分馏将玉米秸秆中分离出的木质素进行改性的实验方法。该方法可与木质素的升级同时使用,获得高产率可溶性碳水化合物。在初步水解后,将玉米秸秆放入 120 °C 的高固体分批反应器中,由 GVL/水混合溶剂中处理 30 min,通过水相沉淀法分离木质素。木质素在 Ru/C 催化剂上经两步氢解工艺升级,所获产量与用天然木质素所得产量相当,实现了 3 个生物质组分的综合转化。

4 γ -戊内酯升级为化学品

GVL 等平台化合物的出现,从多方面加快了生物质能取代化石燃料的进程。在 GVL 转化为液态燃料的过程中,因其具备含氧官能团,能够直接转化成某些含氧燃料添加剂,抑或经脱氧反应和偶联反应降低分子含氧量或增长分子碳链长度。Bond 等^[46]研究了 GVL 对甲基戊烯酸酯的开环作用,结果表明,在 200 °C 时戊酸甲酯可获得 98% 的收率,且由于其挥发性比 GVL 高,所以易于分离。而戊酸甲酯经甲酰化可转化为己内酯等尼龙前体,经羰基化可转化为己内酰胺。

4.1 戊酸类

GVL 开环位置不同,所形成的产物也不同。当 GVL 与甲基相连的 C—O 键断裂时,产物主要为戊酸或戊烯酸。GVL 的五元环结构的稳定性极佳,致使其直接脱羧反应较难发生,而 GVL 的开环产物戊烯酸则更容易发生脱羧反应。经动力学研究,显示戊烯酸脱羧反应的表观活化能远低于 GVL 脱羧。同时,一些酸性较强的载体负载的催化剂可促使 GVL 的开环加氢反应在更温和条件下的发生。戊酸可进一步在其他催化剂作用下,经羰基化反应合成 5-壬酮。当 GVL 内酯键的 C—O 键断裂时,产物则主要为 1,4-戊二醇,产物经环化脱水合成 2-甲基四氢呋喃。1,4-戊二醇可用于制备高性能生物聚酯,2-甲基四氢呋喃可作优良的燃料添加剂和溶剂,两者都是重要的精细化工中间产品。

同时,针对在 GVL 氢解过程中存在的产物选择性低、反应条件苛刻等问题,Li 等^[47]提出了以 Mo 插层 LDH 材料为前体,构筑有大量表面氧缺陷位的 Ni 基催化剂的思路。实验结果表明,钼酸根引入后结合温度的调控,可在催化剂表面构造大量低价态不饱和 Mo 和丰富的表面氧缺陷位,促进 GVL 官能团的活化,从而实现 1,4-戊二醇和 2-甲基四氢呋喃产率的大幅提升。

4.2 聚合物材料

由于 GVL 具有稳定的环结构,一些研究人员也将目光放在了利用 GVL 转化合成聚合物材料单体上,所得到的复合材料显示出优异的热稳定性。Caretto 等^[48]对 GVL 与二烷基碳酸酯的酰化反应,所得产物得率在 32%~59% 之间。Mosby 等、Brauman 等利用 GVL 和苯基芳香化合物的环化、还原和脱水等反应合成了多种多取代萘蒽菲类化合物。

GVL 与胺类化合物的开环反应是合成聚合前体的有效途径。Chalid 等^[49]经数次实验验证:在温和条件下,GVL 可与单官能或双官能脂肪族的伯胺或仲胺反应,产生各种羟基酰胺。GVL 通过与不同单体的缩合,可得到相关的聚氨酯,而通过改变聚氨酯前体化学结构,使所得材料具有更广泛的热和机械特性。然而,这些工艺总体所得产量仍较低,多数仍需要进一步的开发。此外,GVL 也可参与合成药物反应,而上述反应都属于链增长的反应,因而这些反应在 GVL 合成燃料中的应用也值得留意。

5 结 语

GVL 作为一种可由生物质获得的碳源化合物,具有替代化石能源的潜力,可用作燃料添加剂以及制备高密度燃料、高附加值化学品及高分子材料等,而作为一种重要的生物基平台化合物,将它转化为相关化学品的研究也具有重要的意义。近年来绿色化学技术也广泛应用到 GVL 的制备中,极大地推动了 GVL 制备和转化的研究。基础性和应用性研究的持续开展,有助于拓展 GVL 在制备化学品、高分子材料和燃料方面的应用,加速了生物基化学品对石油化工制品的取代进程。但是 GVL 的制备成本决定了所制备化学品和高分子材料的成本,因此,在开发拓展 GVL 多用途的同时还要探究 GVL 合成的新思路。同时,GVL 促进木制纤维素生物物质的高值化利用,又来源于木制纤维素生物物质的性质,也提示了 GVL 生产应用的新思路。此外,生产过程中如何抑制副产物的生成、产物分离提纯的可操作性、反应压力温度的过程能耗以及氢源的选择等问题需要进一步研究。GVL 的合成应以绿色高效、经济可控为目标,尤其是催化剂及催化体系的创新。

参考文献(References):

- [1] 王杰,张因,郭健健,等. Ni/ZrO₂-SiO₂ 催化剂催化乙酰丙酸加氢合成 γ -戊内酯[J]. 化工学报, 2018, 69(8): 3452-

3459. DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20180027.
- WANG J, ZHANG Y, GUO J J, et al. γ -valerolactone synthesis from levulinic acid hydrogenation over Ni/ZrO₂-SiO₂ catalyst[J]. Journal of Chemical Engineering, 2018, 69(8): 3452-3459.
- [2] ZHOU H, SONG J, KANG X, et al. One-pot conversion of carbohydrates into gamma-valerolactone catalyzed by highly cross-linked ionic liquid polymer and Co/TiO₂ [J]. Rsc Advances, 2015, 5(20): 15267-15273. DOI:10.1039/C4RA14363A.
- [3] LI C, XU G Y, ZHAI Y X, et al. Hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate into γ -valerolactone by activated carbon supported bimetallic Ni and Fe catalysts[J]. Fuel, 2017, 203: 23-31. DOI:10.1016/j.fuel.2017.04.082.
- [4] MEI C, DUMESIC J A. Liquid-phase catalytic transfer hydrogenation and cyclization of levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over metal oxide catalysts [J]. Chemical Communications, 2011, 47(44): 12233-12235. DOI: 10.1039/c1cc14748j.
- [5] TANG X, CHEN H W, HU L, et al. Conversion of biomass to γ -valerolactone by catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate over metal hydroxides[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 147: 827-834. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.10.021.
- [6] SON P A, NISHIMURA S, EBITANI K. Production of γ -valerolactone from biomass-derived compounds using formic acid as a hydrogen source over supported metal catalysts in water solvent [J]. Rsc Advances, 2014, 4(21): 10525-10530. DOI: 10.1039/c3ra47580h.
- [7] ZHU S, XUE Y, GUO J, et al. Integrated conversion of hemicellulose into γ -valerolactone over Au/ZrO₂ catalyst combined with ZSM-5[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(3): 2035-2042. DOI: 10.1021/acscatal.5b02882.
- [8] BUI L, LUO H, GUNTHER W R, et al. Domino reaction catalyzed by zeolites with brønsted and lewis acid sites for the production of γ -valerolactone from furfural[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(31): 8022-8025. DOI: 10.1002/anie.201302575.
- [9] 鲁怡娟. 生物质基糠醛制备高附加值化合物的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
- LU Y J. Production of high value-added compounds from biomass-derived furfural[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [10] UPARE P P, LEE J M, HWANG D W, et al. Selective hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over carbon-supported noble metal catalysts [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2011, 17(2): 287-292. DOI: 10.1016/j.jiec.2011.02.025.
- [11] 余皓, 孟珍, 曹永海, 等. 一种硫掺杂碳材料负载钌催化剂催化乙酰丙酸加氢制取 γ -戊内酯的方法; CN108409692A [P]. 2018-08-17.
- YU H, ENG Z, CAO Y H, et al. A method for the hydrogenation of levulinic acid to produce gamma-pentyl lactone catalyzed by Ruthenium catalyst supported on sulfur-doped carbon materials; CN108409692A [P]. 2018-08-17.
- [12] MEHDI H, FÁBOS V, TUBA R, et al. Integration of homogeneous and heterogeneous catalytic processes for a multi-step conversion of biomass: from sucrose to levulinic acid, γ -valerolactone, 1, 4-pentanediol, 2-methyl-tetrahydrofuran, and alkanes [J]. Topics in Catalysis, 2008, 48(1/2/3/4): 49-54. DOI: 10.1007/s11244-008-9047-6.
- [13] 张勇. 铈铁氧化物—贵金属复合催化剂的合成及选择催化加氢性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- ZHANG Y. Synthesis of metal oxide (Ce or Fe)-Nobel metal complex catalysts for selectively catalytic hydrogenation [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017.
- [14] FENG J, GU X, XUE Y, et al. Production of γ -valerolactone from levulinic acid over a Ru/C catalyst using formic acid as the sole hydrogen source [J]. Science of The Total Environment, 2018, 633: 426-432. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.209.
- [15] TAN J, CUI J, DING G, et al. Efficient aqueous hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over highly active and stable ruthenium catalyst [J]. Catalysis Science & Technology, 2015, 6(5): 1469-1475. DOI:10.1039/C5CY01374G.
- [16] LUO W, SANKAR M, BEALE A M, et al. High performing and stable supported nano-alloys for the catalytic hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone [J]. Nature Communications, 2015, 6: 6540. DOI: 10.1038/ncomms7540.
- [17] PISKUN A S, FTOUNI J, TANG Z, et al. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over anatase-supported Ru catalysts: effect of catalyst synthesis protocols on activity [J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 549: 197-206. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.09.032.
- [18] DELHOMME C, SCHAPER L A, ZHANG-PREBE M, et al. Catalytic hydrogenation of levulinic acid in aqueous phase [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2013, 724: 297-299. DOI:10.1016/j.jorganchem.2012.10.030.
- [19] YANG Y, GAO G, ZHANG X, et al. Facile fabrication of composition-tuned Ru-Ni bimetallics in ordered mesoporous carbon for levulinic acid hydrogenation [J]. ACS Catalysis, 2014, 4(5): 1419-1425. DOI: 10.1021/cs401030u.
- [20] SUDHAKAR M, LAKSHMI KANTAM M, SWARNA JAYA V, et al. Hydroxyapatite as a novel support for Ru in the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone [J]. Catalysis Communications, 2014, 50: 101-104. DOI: 10.1016/j.catcom.2014.03.005.
- [21] YAN K, LAFLEUR T, JARVIS C, et al. Clean and selective production of γ -valerolactone from biomass-derived levulinic acid catalyzed by recyclable Pd nanoparticle catalyst [J]. Journal of Cleaner Production, 2014, 72: 230-232. DOI: 10.1016/j.jclepro.2014.02.056.
- [22] YAO Y, WANG Z, ZHAO Z, et al. A stable and effective Ru/polyethersulfone catalyst for levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone in aqueous solution [J]. Catalysis Today, 2014, 234: 245-250. DOI:10.1016/j.cattod.2014.01.020.
- [23] DU X L, LIU Y M, WANG J Q, et al. Catalytic conversion of biomass-derived levulinic acid into γ -valerolactone using iridium nanoparticles supported on carbon nanotubes [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(5): 993-1001. DOI: 10.1016/S1872-2067(11)60522-6.
- [24] LI H, FANG Z, YANG S. Direct catalytic transformation of biomass derivatives into biofuel component γ -valerolactone with magnetic Nickel-Zirconium nanoparticles [J]. Chempluschem, 2016, 81(1): 135-142. DOI:10.1002/cplu.201500492.
- [25] HENGNE A M, RODE C V. Cu-ZrO₂ nanocomposite catalyst for selective hydrogenation of levulinic acid and its ester to γ -valerolactone [J]. Green Chemistry, 2012, 14(4): 1064-1072. DOI: 10.1039/c2gc16558a.
- [26] 张黎. CuAg/Al₂O₃催化乙酰丙酸合成 γ -戊内酯以及 Ag 抑制 Cu 析出机理的研究[D]. 大连: 大连大学, 2018.

- ZHANG L. Hydrogenation of levulinic acid into γ -valerolactone over CuAg/Al₂O₃ bimetallic catalyst and mechanism of preventing Cu leaching by Ag[D]. Dalian: Dalian University, 2018.
- [27] XIE Y, LI F, WANG J, et al. Catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone over a novel porous zirconium trimetaphosphate[J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 442: 107–114.
- [28] JIANG K, SHENG D, ZHANG Z, et al. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone in dioxane over mixed MgO-Al₂O₃ supported Ni catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2016, 274: 55–59. DOI:10.1016/j.cattod.2016.01.056.
- [29] MOHAN V, VENKATESHWARLU V, PRAMOD C V, et al. Vapour phase hydrocyclisation of levulinic acid to γ -valerolactone over supported Ni catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4: 1253–1259. DOI: 10.1039/c3cy01072d.
- [30] YAN K, CHEN A C. Efficient hydrogenation of biomass-derived furfural and levulinic acid on the facilely synthesized noble-metal-free Cu-Cr catalyst[J]. *Energy*, 2013, 58: 357–363. DOI:10.1016/j.energy.2013.05.035.
- [31] ZHANG C, HUO Z, REN D, et al. Catalytic transfer hydrogenation of levulinate ester into γ -valerolactone over ternary Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 32: 189–197. DOI: 10.1016/j.jechem.2018.08.001.
- [32] VALEKAR A H, CHO K H, CHITALE S K, et al. Catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone over zirconium-based metal-organic frameworks[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(16): 4542–4552. DOI:10.1039/C6GC00524A.
- [33] STRAPPAVECCIA G, ISMALAJ E, PETRUCCI C, et al. A biomass-derived safe medium to replace toxic dipolar solvents and access cleaner heck coupling reactions[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(1): 365–372. DOI: 10.1039/C4GC01677G.
- [34] RASINA D, KAHLER-QUESADA A, ZIARELLI S, et al. Heterogeneous palladium-catalysed catellani reaction in biomass-derived γ -valerolactone[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(18): 5025–5030. DOI: 10.1039/C6GC01393G.
- [35] FEGYVERNEKI D, ORHA L, LÁNG G, et al. Gamma-valerolactone-based solvents[J]. *Tetrahedron*, 2010, 66(5): 1078–1081. DOI:10.1016/j.tet.2009.11.013.
- [36] TSILOMELEKIS G, JOSEPHSON T R, NIKOLAKIS V, et al. Origin of 5-hydroxymethylfurfural stability in water/dimethyl sulfoxide mixtures[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(1): 117–126. DOI:10.1002/cssc.201300786.
- [37] HELTZEL J, LUND C R F. Glucose formate conversion in gamma-valerolactone[J]. *Catalysis Today*, 2016, 269: 88–92. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.12.020.
- [38] WETTSTEIN S G, ALONSO D M, CHONG Y X, et al. Production of levulinic acid and gamma-valerolactone (GVL) from cellulose using gvl as a solvent in biphasic systems[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(8): 8199–8203. DOI: 10.1039/c2ee22111j.
- [39] LUTERBACHER J S, RAND J M, ALONSO D M, et al. Nonenzymatic sugar production from biomass using biomass-derived gamma-valerolactone[J]. *Science*, 2014, 343(6168): 277–280. DOI: 10.1126/science.1246748.
- [40] MELLMER M A, MARTIN ALONSO D, LUTERBACHER J S, et al. Effects of γ -valerolactone in hydrolysis of lignocellulosic biomass to monosaccharides[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(11): 4659–4662. DOI:10.1039/c4gc01768d.
- [41] ZHANG L, YU H, WANG P, et al. Production of furfural from xylose, xylan and corncob in gamma-valerolactone using FeCl₃·6H₂O as catalyst[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 151: 355–360. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.10.099.
- [42] ALONSO D M, GALLO J M R, MELLMER M A, et al. Direct conversion of cellulose to levulinic acid and gamma-valerolactone using solid acid catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(4): 927–931. DOI: 10.1039/C2CY20689G.
- [43] QI L, MUI Y F, LO S W, et al. Catalytic conversion of fructose, glucose, and sucrose to 5-(hydroxymethyl) furfural and levulinic and formic acids in γ -valerolactone as a green solvent[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(5): 1470–1477. DOI: 10.1021/cs401160y.
- [44] FANG W, SIXTA H. Advanced biorefinery based on the fractionation of biomass in γ -valerolactone and water[J]. *ChemSuschem*, 2015, 8(1): 73–76. DOI: 10.1002/cssc.201402821.
- [45] LUTERBACHER J S, AZARPIRA A, MOTAGAMWALA A H, et al. Lignin monomer production integrated into the γ -valerolactone sugar platform[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(9): 2657–2663. DOI:10.1039/c5ee01322d.
- [46] BOND J Q, MARTIN ALONSO D, WEST R M, et al. γ -valerolactone ring-opening and decarboxylation over SiO₂/Al₂O₃ in the presence of water[J]. *Langmuir*, 2010, 26(21): 16291–16298. DOI:10.1021/la101424a.
- [47] LI W, FAN G L, YANG L, et al. Highly efficient vapor-phase hydrogenation of biomass-derived levulinic acid over structured nanowall-like nickel-based catalyst[J]. *ChemCatChem*, 2016, 8(16): 2724–2733. DOI:10.1002/cctc.201600524.
- [48] CARETTO A, NOÈ M, SELVA M, et al. Upgrading of biobased lactones with dialkylcarbonates[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(9): 2131. DOI: 10.1021/sc500323a.
- [49] CHALID M, HEERES H J, BROEKHUIS A A. Green polymer precursors from biomass-based levulinic acid[J]. *Procedia Chemistry*, 2012, 4: 260–267. DOI:10.1016/j.proche.2012.06.036.

(责任编辑 葛华忠)