

# 木质纤维素催化转化制备能源平台化合物\*

袁正求<sup>1,2</sup> 龙金星<sup>1</sup> 张兴华<sup>1</sup> 夏莹<sup>1,2</sup> 王铁军<sup>1\*\*</sup> 马隆龙<sup>1</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所 中国科学院可再生能源重点实验室 广州 510640; 2. 中国科学院大学 北京 100049)

**摘要** 可再生生物质资源的能源化利用能有效缓解能源短缺和环境恶化的双重压力。木质纤维素类生物质原料通过催化转化途径可以转化成为用途广泛的平台化合物,如呋喃类化合物、多元醇和有机酸及其酯类衍生物等。以这些平台化合物为原料,通过基元反应的转化可以制备高附加值的生物质基液体燃料。基于上述背景,本文概述了国内外木质纤维素通过不同催化转化途径制备各种新能源平台化合物的研究进展。目前木质纤维素制备新能源平台化合物的可行途径主要包括液体酸催化、固体酸催化、离子液体催化和多功能材料催化。在介绍这些催化途径的同时,重点讨论了所使用的催化剂,分析了仍然存在的问题和可能的解决措施,同时对今后该领域的研究前景进行了展望。

**关键词** 木质纤维素 半纤维素 催化转化 平台化合物 生物燃料

中图分类号: O622.4; O643.3 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2016)01-0103-08

## Catalytic Conversion of Lignocellulose into Energy Platform Chemicals\*

Yuan Zhengqiu<sup>1,2</sup> Long Jinxing<sup>1</sup> Zhang Xinghua<sup>1</sup> Xia Ying<sup>1,2</sup> Wang Tiejun<sup>1\*\*</sup> Ma Longlong<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** With the shortage of fossil fuels and the concerns related to their environmental impact and greenhouse gas effect, extensive research and development programs have been initiated worldwide to convert biomass into valuable products for future biofuels and chemicals. The conversion of lignocellulose into platform chemicals has attracted more attention in recent years. During this process, cellulose and hemicellulose can be high selectively converted into soluble sugars in the presence of catalysts, and the soluble sugars are subsequently converted into widely used platform molecules, such as furan-based chemicals, polyols, organic acid and its ester derivatives. These platform molecules can be further refined into high value-added liquid hydrocarbon fuels through elementary reactions, which are important alternatives to fossil fuel. The catalysts used for the transformation of lignocellulose into various platform chemicals mainly include liquid acid, solid acid, ion liquid and multifunctional materials, which play an important role in the catalytic process. Based on the present research situation, this review provides new insights into the accomplishments in recent years in the chemocatalytic technologies to generate energy platform chemicals from lignocellulosic biomass, with an emphasis on various kinds of catalytic routes and their existing problems and possible solutions. Finally, the future research and development trend in the field is prospected.

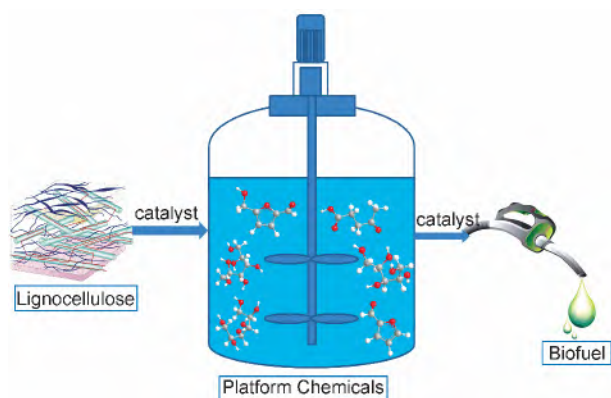
收稿: 2015年7月, 收修改稿: 2015年9月, 网络出版: 2016年1月25日

\* 国家高技术研究发展计划(863)项目(No. 2012AA101806)、国家自然科学基金项目(No. 51306191)和国家科技支撑项目(No. 2014BAD02B01)资助

The work was supported by the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2012AA101806), the National Natural Science Foundation of China (No. 51306191), and the National Key Technology R&D Program (No. 2014BAD02B01).

\*\* Corresponding author e-mail: wangtj@ms.giec.ac.cn

**Key words** lignocellulose; hemicellulose; catalytic conversion; platform chemicals; biofuel



Lignocellulose can be converted into platform chemicals by different catalytic conversion methods. These platform chemicals can be further refined into high value-added liquid hydrocarbon fuels through elementary reactions.

## Contents

- 1 Introduction
- 2 Conversion of lignocellulose into furan-based chemicals
  - 2.1 5-Hydroxymethylfurfural (HMF)
  - 2.2 Furfural
- 3 Conversion of lignocellulose into polyols
  - 3.1 Hexitol
  - 3.2 Xylitol
- 4 Conversion of lignocellulose into organic acid and its ester derivatives
  - 4.1 Levulinic acid
  - 4.2 Levulinate ester
- 5 Conclusion and outlook

## 1 引言

系列数据表明<sup>[1]</sup>,煤、石油和天然气等传统化石能源在过去一直占据世界能源的主体地位,但由于总量有限、不可再生等特点导致化石能源面临枯竭。另一方面,化石能源的大量使用也会恶化环境,导致气候变暖。因此,从根本上改变能源使用结构,解决当前能源、环境、资源三者之间的矛盾正成为人们关注的焦点和科学研究的热点。减少对化石资源的过度依赖,开发清洁的可再生能源对当前能源进行补充是当今社会共同面临的挑战。在各种可再生能源中,生物质能占有非常重要的地位。

木质纤维素是地球上最丰富的可再生生物质资源,主要包括木材(软木和硬木)、农业生产废弃物

(秸秆、谷壳、麸皮、蔗渣等)、林产加工废弃物及各类能源植物。其主要由纤维素、半纤维素和木质素3大部分组成,通常这3种组分的质量分数分别为40%~50%、15%~25%和20%~25%,其他物质的质量分数为5%~10%<sup>[2]</sup>。将木质纤维素催化转化制备高附加值化学品和燃料,不仅有助于解决石化能源资源短缺及其应用所带来的环境问题,而且该方法与传统气化和液化技术相比较为温和,已经受到越来越多的关注<sup>[3~5]</sup>。

木质纤维素催化炼制技术提出生物质各组分炼制的技术路线<sup>[6~8]</sup>。该路线主要是先将木质纤维素中的半纤维素和纤维素转化成平台化合物(呋喃类化合物、多元醇和有机酸及其酯类衍生物等),然后通过化学方法实现定向转化制备液体燃料。文献已报道有三种途径可以用来制备液体烷烃。其一是纤维素和半纤维素水解制备单糖,脱水生成呋喃类化合物,再通过聚合、脱水、加氢来制备液体烷烃,得到产物以直链为主。其二,纤维素和半纤维素水解为多元醇,加氢生成液体燃料烷烃,该途径简单,原子利用率较大。其三,由纤维素制备乙酰丙酸或乙酰丙酸酯,乙酰丙酸成环生成戊内酯,脱水制备液体烷烃,该反应途径较为复杂,产物以直链为主,乙酰丙酸酯可直接作燃料添加剂,或通过缩合进一步加氢脱氧生成液体烷烃。本文主要对近年来通过化学催化开发木质纤维素的高值化利用途径进行解析与总结,综述了木质纤维素中纤维素和半纤维素制备各类小分子能源平台化合物的进展状况,尤其对过程中涉及的催化转化途径作了重点评述,并对其未来发展进行了展望。

## 2 木质纤维素制备呋喃类化合物

### 2.1 5-羟甲基糠醛

5-羟甲基糠醛(HMF)是一种重要的呋喃衍生物,作为一种可生产多类化学品与高品质液体燃料的平台化合物近年来受到了国内外广泛的关注,甚至被誉为“沉睡的巨人”<sup>[8]</sup>。除了可以直接利用外,HMF还可以通过多种类型的基元反应进一步转化成为不同用途的生物质液体燃料或燃料添加剂<sup>[9~11]</sup>,如由HMF转化制备的2,5-二甲基呋喃及2,5-二羟甲基呋喃等,可以作为燃料添加剂;在固体碱的催化作用下,与丙酮发生醇醛缩合反应或自缩合反应,再经过加氢/加氢脱氧反应制备C9~C15的长直链烷烃;在酸催化的条件下,与乙醇反应制备

5-乙氧基甲基糠醛,后者经选择性加氢可作为柴油添加剂组分。因此,HMF被喻为联系生物质资源与石油资源的重要纽带之一。

木质纤维素制备HMF需要经过纤维素断裂 $\beta$ -1,4-糖苷键,水解成为葡萄糖,葡萄糖异构为果糖,果糖脱水生成HMF。该反应途径复杂,包括多步反应,所以纤维素制备HMF需要多功能催化剂。离子液体因其能溶解纤维素,被广泛用于纤维素的解聚、及其水解脱水制备HMF技术中<sup>[12-16]</sup>。Qi等<sup>[17]</sup>采用两步法制取HMF,首先在[EMIM]Cl中,采用逐步加入微量水的策略,使用酸性树脂催化纤维素解聚为葡萄糖;然后除去酸性树脂再加入CrCl<sub>3</sub>使葡萄糖异构化、脱水得到HMF。Su等<sup>[18]</sup>在[EMIM]Cl中,以CuCr<sub>2</sub>-CrCl<sub>2</sub>为催化剂在比较温和的条件下将纤维素一步转化为HMF。微波辅助加热的引入可提高HMF的产率,Zhao等<sup>[19]</sup>用400 W的微波加热2 min,在CrCl<sub>3</sub>的催化作用下,不需无机酸催化,HMF收率高达62%。在以真实木质纤维素玉米秸秆为原料时,Binder等<sup>[20]</sup>以DMA-LiCl/[EMIM]Cl(DMA为二甲基乙酰胺)为溶剂,在CrCl<sub>3</sub>和10% HCl的催化作用下,HMF的收率可达到48%。然而,离子液体的价格昂贵,难以作为溶剂大规模工业化应用。

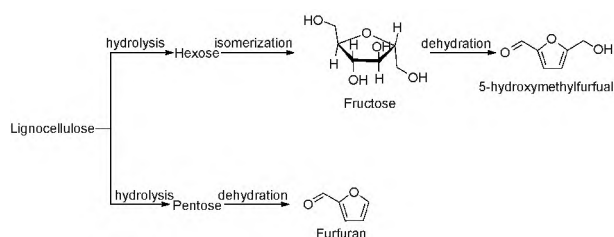


图1 木质纤维素制备呋喃类化合物

Fig. 1 Conversion of lignocellulose into furan-based chemicals

除了使用离子液体作为溶剂或者催化剂制取HMF,也有使用两相体系非离子液体溶液来降解纤维素制取HMF。两相体系一般由水和不与水互溶的有机溶剂组成,主要目的是将不稳定的HMF萃取到有机溶剂中避免其后续降解。目前报道有以四氢呋喃(THF)、烷基酚等<sup>[21-25]</sup>作为有机相和水构建反应体系,在催化剂的作用下转化纤维素制取HMF。在这个过程中纤维素在催化剂的作用下转化生成HMF,然后HMF转移到有机相中去以避免HMF的进一步降解。如Shi等<sup>[26]</sup>使用NaHSO<sub>4</sub>和ZnSO<sub>4</sub>在水和四氢呋喃(THF)中催化纤维素一步制取HMF,在优化工况下,HMF收率达到53%。Dumesic等<sup>[27]</sup>

以邻仲丁基苯酚为有机相,在水和酸催化剂的作用下制取HMF。这类方法虽避免了昂贵的离子液体作为溶剂和毒性较大的铬盐作为催化剂,但引入了有机溶剂,从而增加了后处理难度。除使用双相体系外,也有报道使用以水为溶剂,在催化剂的作用下制取HMF的研究。如Shi等<sup>[28]</sup>使用热压蒸气在滴流床中以ZnSO<sub>4</sub>和NaHSO<sub>4</sub>降解纤维素制HMF。虽然这种办法易于分离HMF和催化剂,但反应过程副反应较为严重(生成腐黑物)。因此,通过改进催化剂和调变反应条件等减少副产物的产生,从而提高纤维素制备HMF的效率有待进一步的研究。

## 2.2 糠醛

糠醛作为一种重要的化工原料,在石化行业中有着广泛的应用。近年来其在生物质能源等领域显示出日益重要的应用潜力<sup>[29]</sup>。经糠醛制备的生物质液体燃料如2-甲基呋喃及部分C8~C15的长链烷烃都是石化燃油的优质替代物<sup>[30]</sup>。传统糠醛生产工艺中多采用盐酸<sup>[31]</sup>、硫酸<sup>[32]</sup>、磷酸<sup>[33]</sup>等矿物酸作催化剂。由于酸度过高,催化反应一般难以控制过程,副反应多,得到的糠醛产率一般都不会太高,且存在对设备腐蚀严重、影响产品性能、不易分离回收,尤其是对环境危害很大等诸多缺点<sup>[34]</sup>。国外有自催化(auto-catalytic)水解生产糠醛技术在工业中应用的报道<sup>[35]</sup>。自催化水解实际上是根据质子酸原理,水解反应的第一步由水在高温下电离产生的少量H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>作为催化剂,使反应缓慢开始,水解产生乙酸(乙酰基断裂),随着反应的进行,越来越多的乙酸产生,从而使得溶液中酸浓度增大,反应速度不断加快。由于自催化反应对反应条件要求高,需在高温下完成,并且需要较长的水解时间,导致蒸气消耗量增大,因此尚无这种工艺在糠醛工业中实际应用的报道。

通过研究者们不懈努力,糠醛生产工业中新型催化剂的研究取得了较大进展。新型催化剂的研究包括:分子筛<sup>[36-38]</sup>、碳基固体酸<sup>[39]</sup>、离子交换树脂<sup>[40]</sup>等固体酸催化剂。另外,用于制备5-羟甲基糠醛的新型催化剂也可用于糠醛的制备,如离子液体<sup>[41]</sup>、超临界水<sup>[42]</sup>、亚临界水<sup>[43]</sup>等也可以用于糠醛制备中。然而这些新型催化剂的使用仅限于纯组物质(如纯木糖或纤维素)在稀溶液中的反应。因此这类新型催化剂在当前的糠醛工业生产行业中短期内无法实现应用。除了液体酸催化剂和上述新型催化剂之外,一些能够水解产生氢离子的酸式盐、强酸弱碱盐以及一些金属氧化物等对木糖脱水反应也有较强催化活性,如磷酸盐、磷酸二氢钙、硝酸盐、氯

化铵、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等<sup>[44, 45]</sup>。而最近的研究更侧重于溶液中采用均质酸或固体酸催化木糖脱水生成糠醛。如 Dias 等<sup>[46]</sup>采用改良型硫酸化氧化锆、多孔氧化锆、多孔硫酸锆以及有序介孔二氧化硅,在铝的存在下催化戊糖脱水制取糠醛,结果表明,采用改良型催化剂时,糠醛产率达到 50% ~ 90%。由于木糖需从半纤维素水解得到,因此直接以木糖为原料制取糠醛增加了反应步骤。

具有路易斯酸功能的无机盐用作催化剂时,与矿物酸相比,腐蚀性低、可回收,并且不会进入水解产物中从而导致需额外加入碱中和水解产物,因而具有较高的应用价值。Nguyen 等<sup>[47]</sup>开发了一种新型的催化水解工艺用于水解木质纤维素中纤维素和半纤维素,其选用的催化剂为稀酸和金属盐( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$  选一),所获得的可发酵糖产量高于采用单一稀酸水解的糖产量。Liu 等<sup>[48]</sup>研究了不同氯盐( $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ )和不同铁盐( $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeSO}_4$ )用作催化剂时玉米芯中半纤维素水解、纤维素水解产物的分布,并考察了温度的影响。结果表明,同一条件(160 °C、停留时间 20 min)下, $\text{FeCl}_3$ 对聚戊糖的水解催化能力远远高于其他氯盐及其他(亚)铁盐。Gravitis 等<sup>[49]</sup>研究进一步表明,金属离子催化生物质碳水化合物转化为糠醛的催化能力与离子强度成正比,即  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 的催化能力依次增加。由此可见,用无机盐作催化剂研究的意义在于替代液体酸,因此极大增强了技术路线的吸引力。

### 3 木质纤维素制备多元醇

#### 3.1 己糖醇

生物质基多元醇(六元醇和五元醇)在较温和条件下通过水相重整反应可进一步转化为 C5、C6 液体烃类燃料。由纤维素制山梨醇/甘露醇的传统方法是一个两步反应过程:溶液中的  $\text{H}^+$ (来源于酸电离的  $\text{H}^+$ 、高温水和  $\text{H}_2$  溢流)与水分子结合为  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  进攻纤维素分子中的  $\beta$ -1,4-糖苷键,从而诱使其断裂为葡萄糖,葡萄糖在加氢催化剂的作用下加氢得到山梨醇,其中少部分葡萄糖异构化为果糖,果糖加氢得到甘露醇。目前的主要转化方式包括两种:(1)耦合水解/加氢反应制山梨醇和甘露醇;(2)双功能催化剂催化纤维素制山梨醇和甘露醇。

耦合水解/加氢反应大多采用硫酸、磷酸、杂多酸以及杂多酸盐等水解纤维素,利用 Ru/C 催化剂

进行加氢。Sels 等<sup>[50]</sup>使用 pH = 3 的稀无机酸溶液和分子筛负载的 Ru 催化剂可得到收率为 93% 的 C6 醇(包括山梨醇的脱水产物),分子筛在此催化体系中可以吸附低聚糖和葡萄糖到孔道内进一步解聚得到单糖,单糖同时在 Ru 表面上加氢。此催化体系克服了葡萄糖和加氢催化剂之间的质量传递限制。虽然使用无机酸和 Ru/C 能够在比较温和的条件下制山梨醇和甘露醇,但无机酸回收一直是难题,所以近几年研究人员采用重结晶方法回收的杂多酸来水解纤维素。用  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  或  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  耦合 Ru/C 为催化剂,以  $\alpha$ -纤维素为原料,在 160 °C、氢气压力 5 MPa,反应 7 h 条件下 C4 ~ C6 醇收率高达 80.6%,如果以杉木为原料在相同条件下反应 5 h, C4 ~ C6 糖醇收率可以达到 65%<sup>[51]</sup>。若以球磨微晶纤维素为原料在 190 °C 和氢气压力 5 MPa 下还可以高浓度( $279 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )制取 C6 醇, C6 醇收率高达 92%<sup>[52]</sup>。Liao 等<sup>[53, 54]</sup>以磷酸锆(ZPA)耦合 5 wt% Ru/C 为催化剂,在水热条件下直接转化微晶纤维素和球磨催化剂,分别得到了 63.5% 和 85.5% 的己醇(山梨醇和甘露醇)收率。相对于无机酸,杂多酸虽然在回收和产物收率方面具有更大的优势,但系列实验证明杂多酸即使采用重结晶方法其回收率也只有 50% 左右。由于一些杂多酸盐不溶于水或者溶解度很小,经过一定的预处理后具有杂多酸的性质,所以可以使用杂多酸盐代替杂多酸。通过实验发现<sup>[55]</sup>经过不同焙烧温度和水热预处理的杂多酸铯盐具有杂多酸的性质且催化性能也得到了改善:改变焙烧温度可以降低杂多酸铯盐在水相中的溶解度(有利于回收再利用),水热预处理能够增强活性和提高产物的选择性。

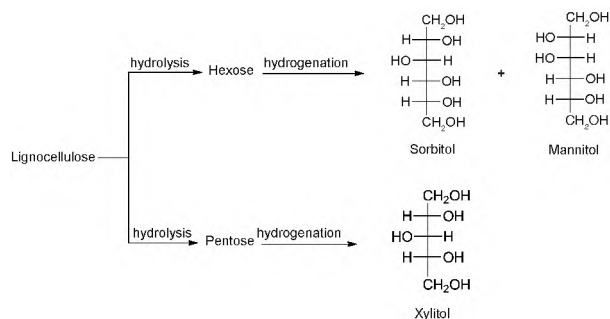


图2 木质纤维素制备多元醇的反应路径

Fig. 2 Conversion of lignocellulose into polyols

由于耦合水解反应和加氢反应制山梨醇和甘露醇中使用的液体酸催化剂存在污染环境和催化剂回收难等问题,近年来研究人员研究了使用固体催化剂来制取山梨醇和甘露醇。直接催化氢解纤维素与

耦合水解/加氢反应制山梨醇和甘露醇的不同之处在于水解纤维素所需要的  $H^+$  来源于高温水或者  $H_2$  在加氢活性组分表面的溢流效应, 对水解得到的还原性糖进行加氢的活性组分多选用 Pt、Ni、Ru 等金属。Fukuoka 等<sup>[56]</sup> 以 Pt/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  作催化剂, 得到山梨醇和甘露醇总收率为 31% (其中山梨醇为 25%, 甘露醇 6%)。而在 Pt/ $Al_2O_3$  中添加  $SnO_x$  可以显著改善该类催化剂的性能<sup>[57]</sup>。有研究表明<sup>[58]</sup>, 使用不同前驱体的 Pt 催化剂会导致催化剂上的差异。使用不含氯的 Pt 前驱体能提高山梨醇和甘露醇的选择性和收率; 反之, 氯离子的存在则加速 C—C 断裂、脱水等副反应获得小分子多元醇。Tsubaki 等<sup>[59]</sup> 以还原的氧化石墨烯(RGO) 为载体负载 Pt, 发现载体和 Pt 纳米粒子之间存在协同效应, 且氢气容易在 Pt/RGO 表面上溢流。Zhao 等<sup>[60]</sup> 报道了双金属活性组分的催化剂 Pt-Ni/HZSM-5 催化纤维素制取糖醇, 其稳定性更好。Ru/ $SiO_2$ - $SO_3H$ <sup>[61]</sup>、Ru/ $NbOPO_4$ <sup>[62]</sup> 和 Ru/[Bmin]<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>4</sub><sup>[63]</sup> 对制取 C6 糖醇也有一定效果。其中 Ru/ $SiO_2$ - $SO_3H$  中的酸性位和金属位紧密相联, 有利于提高 C6 糖醇的收率。通过等体积浸渍法制备的 Ni/ZSM-5 (Si/Al = 25) 催化剂, 其山梨醇和甘露醇的收率和选择性分别为 48.6% 和 91.2%<sup>[64]</sup>。此外还有使用 Ir、Pd 和 Rh 为活性金属制取 C6 糖醇的相关报道<sup>[65]</sup>。除了使用外加氢源外, Coman 等<sup>[66]</sup> 采用转移加氢和原位重整制氢/加氢方法在缺乏外部氢源的情况下催化氢解纤维素制取山梨醇和甘露醇, 此法主要的优点在于可直接利用原位加氢, 可减少氢气消耗从而减少成本, 在技术上也简化了实验步骤。

### 3.2 木糖醇

木糖醇是一种五碳糖醇, 含有五个羟基, 可作为一种高效的功能性营养添加剂, 除此之外还在化学工业、食品工业、农业等诸多领域具有广泛用途<sup>[67]</sup>。随着近年来提出的生物质全组分炼制的概念, 即将生物质的纤维素、半纤维素和木质素全部转化为液体燃料<sup>[68]</sup>, 木糖醇作为能源平台化合物可进一步转化为燃料而受到关注。

传统的木糖醇生产方法是采用化学方法将农业植物纤维废料如玉米芯、棉籽壳、蔗糖渣等水解, 使其中的多缩戊糖水解为木糖, 然后在高温高压下, 催化氢化纯木糖生产木糖醇<sup>[69]</sup>。这个过程的关键步骤是将酸水解的木糖进行纯化, 通过离子交换树脂和活性炭进行脱盐、脱毒、脱色<sup>[70]</sup>。研究数据表明氢化工艺步骤需要较高纯度的木糖水解液(纯度至少 95% 以上) 才能通过催化加氢生产木糖醇, 同时

催化加氢需要镍作为催化剂; 反应需要在高温高压的条件下进行, 该步骤大幅增加了工业化生产的成本、降低了生产安全可操作性; 木糖在结晶的过程中损失严重, 极大降低了原料的利用率<sup>[71]</sup>; 因此, 对于木糖醇的研究主要集中在生物法, 化学法研究比较单一, 已有的文献中关于化学法的报道也非常有限。对于催化转化半纤维素到木糖醇有待进一步研究, 并且可与纤维素转化生成己糖醇技术路线结合。

## 4 木质纤维素制备有机酸及其酯类衍生物

### 4.1 乙酰丙酸

乙酰丙酸(LA) 是最重要的生物质基平台化合物之一。近年来在生物质能源领域也显出日益重要的应用潜力, 被认为是连接石油基能源与生物质能源的桥梁<sup>[72]</sup>。由乙酰丙酸经多种类型的基元反应可进一步转化成为不同用途的液体燃料或燃料添加剂, 如乙酰丙酸经酯化反应得到的各类乙酯酸酯等, 可以作为液体燃料添加剂; 乙酰丙酸催化转化得到的 C6 ~ C15 直链烷烃可直接作为液体燃料<sup>[73, 74]</sup>。木质纤维素制取 LA 通常需要使用无机酸(包括  $H_2SO_4$ 、HCl 和 HBr)。首先, 纤维素在酸的作用下水解得到葡萄糖, 然后葡萄糖在酸的作用下异构化脱水生成 HMF, 由于 HMF 在高温酸性溶液中的不稳定会发生重排反应生成乙酰丙酸和甲酸。Horvat 等<sup>[75]</sup> 首先报道了由己糖在酸性介质中脱水得到 HMF 及后续水合形成乙酰丙酸的反应机理。在目前已发展的工业大规模连续化生产乙酰丙酸的过程中, 美国的 Biofine Renewables 公司利用木质纤维素原料以液体酸为催化剂制备乙酰丙酸的连续生产工艺最具有代表性<sup>[11]</sup>。在这一过程中木质纤维素与硫酸(1.5 wt% ~ 3 wt%) 混合, 在 488 K, 25 bar 条件下进入第一反应器反应 12 s 进行脱水反应。得到的 5-羟甲基糠醛不断从第一个反应器中移出进入第二个反应器, 在 466 K, 14 bar 条件下反应 20 min, 得到乙酰丙酸的最大收率为 70% ~ 80%。虽然该炼制过程相对经济, 但硫酸会腐蚀设备, 造成环境污染, 而且难以分离和循环使用。

为了解决液体酸的难题, 一些固体酸催化剂被用于转化木质纤维素制取乙酰丙酸。Wang 等<sup>[76]</sup> 以硫酸化的  $TiO_2$  为催化剂, 在最优条件下乙酰丙酸的收率达到 38%。Lai 等<sup>[77]</sup> 用氧化铁粒子改进磺化的介孔硅制得了磁性催化剂, 并用于催化纤维素制取乙酰丙酸, 在 150 °C 转化无定型纤维素可得到收率为 45% 的乙酰丙酸。Vyver 等<sup>[78]</sup> 用磺化的超支化的聚亚芳基羟吡啶转化球磨纤维素得到 25% 收

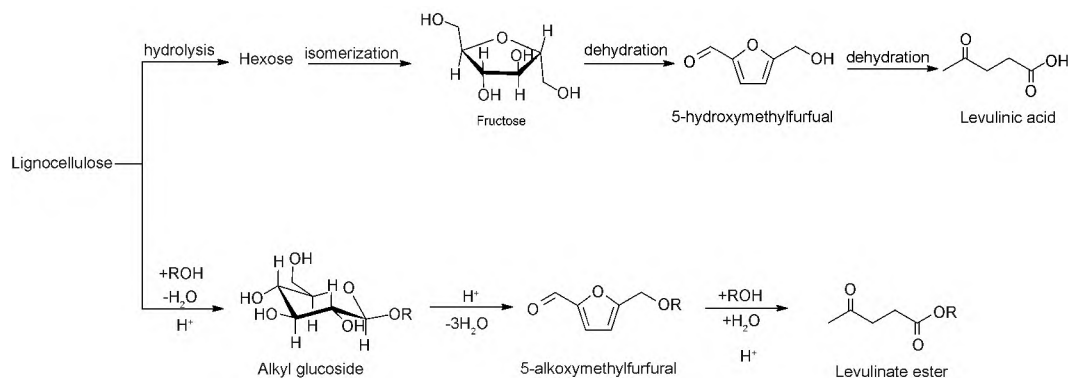


图3 木质纤维素制备乙酰丙酸和乙酰丙酸酯的反应路径

Fig. 3 Conversion of lignocellulose into levulinic acid and levulinate ester

率的乙酰丙酸。最近, Weingarten 等<sup>[79]</sup>开发了从纤维素两步法制取乙酰丙酸。纤维素首先在水热条件下转化成水溶性化合物(包括葡萄糖和 HMF), 然后这些化合物在酸性催化剂的作用下转化成乙酰丙酸, 其中在 Amberlyst 70 的催化作用下可得到 28% 的乙酰丙酸收率。Zuo 等<sup>[80]</sup>使用磺化的氯甲基聚苯乙烯作为固体催化剂转化纤维素制取了收率高达 65% 的乙酰丙酸。此外还有使用 SAC-43、MCM-20、MCM-41 和 Y 型分子筛等固体催化剂催化纤维素制备乙酰丙酸<sup>[81~83]</sup>。另外, Lin 等<sup>[84]</sup>首次报道了使用固体催化剂 ( $ZrO_2$ ) 在水溶液中部分氧化纤维素制备乙酰丙酸, 该过程提供了一个高效、环境友好、实用的乙酰丙酸制备方法。这些固体酸的可重复使用、易于产物分离和几乎不产生废液等优点, 使得其成为当今研究热点。但与相对成熟的无机液体酸催化来说, 其制备乙酰丙酸的收率还有很大的提升空间。因此, 直接以农林废弃物为原料, 开发绿色高效转化木质纤维素制取乙酰丙酸的催化体系是一个关键的问题。

#### 4.2 乙酰丙酸酯

乙酰丙酸酯是一类重要的能源平台化合物, 同时也是一类新型的液体燃料添加剂, 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合成途径主要是在醇类溶剂中使用液体酸或固体酸催化转化得到。研究表明在醇类介质中, 纤维素解聚的中间体的活性基团会被醇类物质保护起来, 不易发生聚合反应而生成腐黑物, 所以乙酰丙酸酯的产率更高<sup>[85]</sup>。

木质纤维素可以直接醇解制备乙酰丙酸酯, 这是一个酸催化反应。目前使用的酸催化剂包括有机、无机液体酸、固体酸和离子液体催化剂。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<sup>[86]</sup>研究了纤维素在醇溶液中硫酸催化作用下制乙酰丙酸酯, 研究发现, 硫酸能高效降解纤维素且使用不同的低级烷醇作溶剂时, 乙酰丙酸酯的收率均可达 37%。除无机酸外, 一些有机酸也可用作醇解生物质催化剂。Bianchi 等<sup>[87]</sup>使用苯磺酸可以使单糖和寡聚糖在醇溶液中转化成乙酰丙酸酯。Tominaga 等<sup>[88]</sup>使用三氟磺酸铟和 2-苯磺酸协同催化纤维素制乙酰丙酸酯, 在甲醇介质中 180 °C 下反应 5 h 后, 乙酰丙酸甲酯理论收率可达 75%。尽管催化剂三氟甲磺酸铟比较昂贵, 而且铟金属离子的存在对人体健康和环境都有一定危害, 但是这是目前发现的较有优势的催化体系, 也为高效催化体系的开发提供了新的思路。虽然液体催化剂由于其可流动性而使得活性位点可与反应物充分接触, 从而促进了反应的进行, 得到较高的产物收率, 但同时也存在一些共同的缺点, 如腐蚀性强, 对反应器材质要求高, 而且不易与产物分离等。为克服液体酸催化存在的缺点, 固体酸和离子液体催化剂催化木质纤维素醇解得到了越来越广泛的应用<sup>[89~91]</sup>。不过两者都是初步应用于生物质醇解。对于固体酸催化剂来说, 更加有效和更广适应性的固体酸催化反应体系的开发是今后研究的重点。而对于离子液体来说, 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。

除了生物质直接酸催化醇解制备乙酰丙酸酯外, 林鹿等<sup>[92]</sup>还总结了其他三种从生物质资源出发合成乙酰丙酸酯的潜在合成途径, 包括乙酰丙酸酯化 5-氯甲基糠醛醇解和糠醇醇解。这三种小分子化合物虽然都是由生物质资源出发得到, 但在制备乙酰丙酸酯过程中增加了反应步骤, 也使得工艺复杂。尽管能得到较高的酯化反应转化率, 但从整个工艺来说, 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。因此较为理想的合成途径依

然是木质纤维素的直接酸催化醇解。

## 5 结论与展望

作为自然界最丰富的生物质资源,木质纤维素通过不同催化途径转化为能源平台化合物是一个新兴的充满机遇和挑战的研究课题。由于木质纤维素具有复杂的结构和高氧含量等特点,导致其转化具有一定难度。因此,探寻高效的方法将木质纤维素催化转化为平台化合物,进而转化为液体燃料,可望真正解决当前和未来的液体燃料供求矛盾。

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。本文所讨论的各种催化路径中,比较有前景的催化材料包括:(1)以固体酸为载体的金属氧化物催化剂;(2)酸性离子液为媒介的反应体系;(3)多功能纳米杂化材料。但是已报道的催化体系仍存在各自的缺点和局限性,因此,开发合适的催化剂实现木质纤维素的高效、高选择性转化制取小分子平台化合物仍面临着巨大挑战。其次,所得到的一些高附加值的化学品是以模型化合物为原料,而自然界中的纤维素和半纤维素主要存在于生物质中,生物质各组分(纤维素,半纤维素,木质素和灰分)间相互作用对纤维素和半纤维素的转化产生重要影响。因此,未来研究需要加强预处理和水解的梯级解聚技术,同时深入研究解聚机理,使木质纤维素向着条件温和、操作简便、成本低、速率快、环保绿色等方向发展,实现木质纤维素制取平台化合物与现有能源化学工业的有机衔接。

### 参考文献

- [1] 2014 Key World Energy Statistics. International Energy Agency, 2014.
- [2] Zeng Y, Zhao S, Yang S, Ding S Y. *Curr. Opin. Biotechnol.*, 2014, 27: 38.
- [3] Alonso D M, Bond J Q, Dumesic J A. *Green Chem.*, 2010, 12(9): 1493.
- [4] Gallezot P. *ChemSusChem*, 2008, 1(8/9): 734.
- [5] Serrano-Ruiz J C, Dumesic J A. *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4(1): 83.
- [6] Sanders J, Scott E, Weusthuis R A, Mooibroek H. *Macromol. Biosci.*, 2007, 7(2): 105.
- [7] Huber G W, Iborra S, Corma A. *Chem. Rev.*, 2006, 106(9): 4044.
- [8] Corma A, Iborra S, Velty A. *Chem. Rev.*, 2007, 107(6): 2411.
- [9] Saha B, Abu-Omar M M. *Green Chem.*, 2014, 16(1): 24.
- [10] Dutta S, De S, Saha B. *Biomass Bioenerg.*, 2013, 55: 355.
- [11] Bozell J J, Moens L, Elliott D, Wang Y, Neuenschwander G G, Fitzpatrick S W, Bilski R J, Jarnfeld J L. *Resour. Conserv. Recy.*, 2000, 28(3): 227.
- [12] Sheldon R. *Chem. Commun.*, 2001, (23): 2399.
- [13] Tong X, Li Y. *ChemSusChem*, 2010, 3(3): 350.
- [14] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, Rogers R D. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(18): 4974.
- [15] Fort D A, Remsing R C, Swatloski R P, Moyna P, Moyna G, Rogers R D. *Green Chem.*, 2007, 9(1): 63.
- [16] Rinaldi R, Palkovits R, Schüth F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47(42): 8047.
- [17] Qi X, Watanabe M, Aida T M, Smith J R. *Cellulose*, 2011, 18(5): 1327.
- [18] Su Y, Brown H M, Huang X, Zhou X D, Amonette J E, Zhang Z C. *Appl. Catal. A*, 2009, 361(1): 117.
- [19] Li C, Zhang Z, Zhao Z K. *Tetrahedron Lett.*, 2009, 50(38): 5403.
- [20] Binder J B, Raines R T. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(5): 1979.
- [21] Tucker M H, Crisci A J, Wigington B N, Phadke N, Alamillo R, Zhang J. *ACS Catal.*, 2012, 2(9): 1865.
- [22] Yang Y, Hu C W, Abu-Omar M M. *ChemSusChem*, 2012, 5(2): 405.
- [23] Yang Y, Hu C W, Abu-Omar M M. *Green Chem.*, 2012, 14(2): 509.
- [24] Azadi P, Carrasquillo-Flores R, Pagán-Torres Y J, Gürbüz E I, Farnood R, Dumesic J A. *Green Chem.*, 2012, 14(6): 1573.
- [25] Gürbüz E I, Wettstein S G, Dumesic J A. *ChemSusChem*, 2012, 5(2): 383.
- [26] Shi N, Liu Q, Zhang Q, Wang T, Ma L. *Green Chem.*, 2013, 15(7): 1967.
- [27] Pagán-Torres Y J, Wang T, Gallo J M R, Shanks B H, Dumesic J A. *ACS Catal.*, 2012, 2(6): 930.
- [28] Shi N, Liu Q, Ma L, Wang T, Zhang Q, Zhang Q, Liao Y. *RSC Adv.*, 2014, 4(10): 4978.
- [29] Lange J P, Heide E V D, Buijtenen J V, Price R. *ChemSusChem*, 2012, 5: 150.
- [30] 朱晨杰(Zhu C J), 张会岩(Zhang H Y), 肖睿(Xiao R), 陈勇(Chen Y), 柳东(Liu D), 杜风光(Du F G), 应汉杰(Ying H J), 欧阳平凯(Ouyang P K). *中国科学: 化学(Scientia Sinica Chimica)*, 2015: 45(5): 454.
- [31] Panicker P K N. *Chemical Age of India*, 1975, 26: 457.
- [32] Haque R, Chakrabarti R K, Borgohain J N. *Chem. Eng. World*, 1976, 11: 71.
- [33] Harris J F, Tappi J. , 1978, 61: 41.
- [34] Telleria I A, Larreategui A, Requies J, Gillemez M B, Arias P L. *Bioresour. Technol.*, 2011, 102: 7478.
- [35] Rushin M. S. *Masteral Dissertation of University of Natal, Durban*. 1992.
- [36] Dias A S, Pillinger M, Valente A A. *J. Catal.*, 2005, 229: 414.
- [37] Dias A S, Lima S, Brandao P. *Catal. Lett.*, 2006, 108: 179.
- [38] Lima S, Pillinger M, Valente A A. *Catal. Commun.*, 2008, 9: 2144.
- [39] 孙啸寅(Sun X Y). 石河子大学硕士论文(Master Dissertation 化学进展, 2016, 28(1): 103~110

- of Shihezi University) ,2013.
- [40] Agirezabal-Telleria I, Larreategui A, Requies J, Güemez M B, Arias P L. *Bioresour. Technol.* ,2011, 102: 7478.
- [41] Zhao H B, Holladay J E, Brown H, Zhang Z C. *Science* ,2007, 316: 1597.
- [42] 吕秀阳( Lv X Y), 迫田章义( Sakoda Akiyoshi), 铃木基之( Suzuki Motoyuki). *化工学报( Journal of Chemical Industry and Engineering)* ,2001, 52( 6): 556.
- [43] 庞斐( Pang F), 吕惠生( Lv H S), 张敏华( Zhang M H). *化学反应工程与工艺( Chemical Reaction Engineering and Technology)* ,2007, 23( 1): 55.
- [44] Mansilla H D, Baeza J, Urzua S, Maturana G, Villasenor J, Duran N. *Bioresour. Technol.* ,1998, 66: 189.
- [45] Kim Y C, Lee H S. *J. Ind. Eng. Chem.* ,2001, 7: 424.
- [46] Dias A S, Lima S, Pillinger M, Valente A A. *Catalysis Lett.* , 2007. 114: 151.
- [47] Nguyen Q A, Tucker M P. US 6423145. 2002.
- [48] Liu L, Sun J S, Cai C Y, Wang S H, Pei H S, Zhang J S. *Bioresour. Technol.* ,2009, 100: 5865.
- [49] Gravitis J, Vedernikov N, Zandersons J, Kokorevics A. *Furfural and Levoglucosan Production from Deciduous Wood and Agricultural Waste. ACS Symposium Series 784. Washington DC: American Chemical Society, 2001. 110.*
- [50] Geboers J, Vyver S V D, Carpentier K, Jacobs P, Sels B. *Chem. Commun.* ,2011, 47( 19): 5590.
- [51] Palkovits R, Tajvidi K, Ruppert A M, Procelewska J. *Chem. Commun.* ,2011, 47( 1): 576.
- [52] Geboers J, Vyver S V D, Carpentier K, Jacobs P, Sels B. *Chem. Commun.* ,2010, 46( 20): 3577.
- [53] Liao Y H, Liu Q Y, Wang T J, Long J X, Ma L L, Zhang Q. *Green Chem.* ,2014, 16, 3305.
- [54] Liao Y H, Liu Q Y, Wang T J, Long J X, Ma L L, Zhang Q. *Energy Fuels* ,2014, 28( 9): 5778.
- [55] Geboers J, Van De Vyver S, Carpentier K, Jacobs P, Sels B. *Green Chem.* ,2011, 13( 8): 2167.
- [56] Fukuoka A, Dhepe P L. *Angew. Chem. Int. Ed.* ,2006, 45( 31): 5161.
- [57] Kobayashi H, Ito Y, Komanoya T, Hosaka Y, Dhepe P L, Kasai K, Hara K, Fukuoka A. *Green Chem.* ,2011, 13( 2): 326.
- [58] Deng T, Liu H. *Green Chem.* ,2013, 15( 1): 116.
- [59] Wang D, Niu W, Tan M, Wu M B, Zheng X J, Li Y P, Tsubaki N. *ChemSusChem* ,2014, 7( 5): 1398.
- [60] Liang G, He L, Arai M, Zhao F. *ChemSusChem* ,2014, 7( 5): 1415.
- [61] Zhu W, Yang H, Chen J, Chen C, Li G, Gan H. *Green Chem.* ,2014, 16: 1534.
- [62] Xi J, Zhang Y, Xia Q, Liu X, Ren J. *Appl. Catal. A* ,2013: 459: 52.
- [63] Xie X, Han J, Wang H, Zhu X, Liu X, Niu Y. *Catal. Today* , 2014, 233: 70.
- [64] Liang G, Cheng H, Li W, He L, Yu Y, Zhao F. *Green Chem.* , 2012, 14( 8): 2146.
- [65] Negoi A, Triantafyllidis K, Parvulescu V I, Coman S M. *Catal. Today* ,2014, 223: 122.
- [66] Negoi A, Trotus I T, Mamula Steiner O, Tudorache M, Kuncser V, Macovei D, Paevulescu V I, Coman S M. *ChemSusChem* , 2013, 6( 11): 2090.
- [67] Misra S, Gupta P, Raghuwanshi S, Dutt K, Saxena R K. *Sep. Purif. Technol.* ,2011, 78( 3): 266.
- [68] Huber G W, Jborra S, Corma A. *Chem. Rev.* ,2006, 106( 9): 4044.
- [69] Dahiya J S. *Can. J. Microbiol.* ,1991, 37: 14.
- [70] Winkelhausen E, Kuzmanova S. *J. Ferment. Bioeng.* ,1998, 86( 1): 1.
- [71] Silva D S S, Afschar A S. *Bioprocess. Eng.* ,1994, 11: 129.
- [72] Bozell J J. *Science* ,2010, 329: 522.
- [73] Mascal M, Dutta S, Gandarias I. *Angew. Chem. Int. Ed.* , 2014, 53: 1854.
- [74] Xin J, Zhang S, Yan D, Ayodele O, Lu X, Wang J. *Green Chem.* ,2014, 16: 3589.
- [75] Horvat J, Klaić B, Metelko B, Šunjić V. *Tetrahedron Lett.* , 1985, 26( 17): 2111.
- [76] Wang P, Zhan S H, Yu H B. *Adv. Mater. Res.* ,2010, 96: 183.
- [77] Lai D M, Deng L, Guo Q X, Fu Y. *Energy Environ. Sci.* , 2011, 4( 9): 3552.
- [78] Van De Vyver S, Thomas J, Geboers J, Keyzer S, Smet M, Dehaen W. *Energy Environ. Sci.* ,2011, 4( 9): 3601.
- [79] Weingarten R, Conner W C, Huber G W. *Energy Environ. Sci.* ,2012, 5( 6): 7559.
- [80] Zuo Y, Zhang Y, Fu Y. *ChemCatChem* ,2014, 6( 3): 753.
- [81] Hegner J, Pereira K C, Deboef B, Lucht B L. *Tetrahedron Lett.* ,2010, 51( 17): 2356.
- [82] Lourvanij K, Rorrer G L. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* , 1997, 69( 1): 35.
- [83] Jow J, Rorrer G L, Hawley M C, Lampion D T A. *Biomass* , 1987, 14( 3): 185.
- [84] Lin H, Strull J, Liu Y, Karmiol Z, Plank K, Miller G. *Energy Environ. Sci.* ,2012, 5( 12): 9773.
- [85] Hu X, Li C Z. *Green Chem.* ,2011, 13( 7): 1676.
- [86] Garves K. J. *Wood Chem. Technol.* ,1988, 8( 1): 121.
- [87] Bianchi D, Romano A M. EP 2300410, 2011.
- [88] Tominaga K I, Mori A, Fukushima Y, Shimada S, Sato K. *Green Chem.* ,2011, 13( 4): 810.
- [89] Saravanamurugan S, Riisager A. *Catal. Commun.* ,2012, 17: 71.
- [90] Rataboul F, Essayem N. *Ind. Eng. Chem. Res.* ,2010, 50( 2): 799.
- [91] Saravanamurugan S, Van Buu O N, Riisager A. *ChemSusChem* , 2011, 4( 6): 723.
- [92] 彭林才( Peng L C), 林鹿( Lin L), 李辉( Li H). *化学进展( Progress in Chemistry)* ,2012, 24( 5): 801.