

doi:10.3969/j.issn.0253-2417.2015.06.025

木质生物质平台化合物催化转化制备长链烷烃的 反应路径与催化剂研究进展



CAI Chi-liu

蔡炽柳^{1,2}, 刘琪英¹, 王铁军¹, 张琦¹, 马隆龙^{1*}, 石宁^{1,2}, 谈金¹, 李凯¹

(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, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 介绍了木质纤维素生物质催化转化制取长链烷烃的反应路径。主要从木质纤维素的水解制得平台化合物, 中间产物通过羟醛缩合、羟化烷基化、酮化、自身缩合等途径进行加氢脱氧等多步骤合成长链烷烃。阐述了各步转化的反应机理、产物控制途径和相应的催化剂体系, 并从技术

角度对该领域的研究进行了展望。

关键词: 生物质; 催化转化; 长链烷烃

中图分类号: TQ35; TK6

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2015)06-0153-10

引文格式: 蔡炽柳, 刘琪英, 王铁军, 等. 木质生物质平台化合物催化转化制备长链烷烃的反应路径与催化剂研究进展[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(6): 153-162.

Progress on Reaction Pathway and Catalysts for Preparation of Long Chain Alkanes from Lignocellulosic Biomass

CAI Chi-liu^{1,2}, LIU Qi-ying¹, WANG Tie-jun¹, ZHANG QI¹, MA Long-long¹,
SHI Ning^{1,2}, TAN Jin¹, LI Kai¹

(1. CAS 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: This paper summarized the multi-step synthetic routes of long chain alkanes from lignocellulosic biomass. Firstly, the key platforms were obtained from the hydrolysis of lignocellulose. Then, the carbon chain growths of platforms were conducted by aldol condensation, hydroxyalkylation, ketonization, self-coupling, and so on. Finally, the long chain alkanes were obtained from the intermediates by hydrodeoxygenation. The depolymerization of biomass to platforms, the pathways and product distributions depended on platform coupling modes. The hydrodeoxygenation of intermediates to final hydrocarbons was elucidated. The relative solid catalysts in stepwise conversion were also discussed. Finally, the state-of-the-art technologies for biomass derived long chained hydrocarbons were concluded and prospected.

Key words: biomass; catalytic transformation; long chain alkanes

随着化石能源的日益枯竭及其排放产生的环境污染问题日渐突出, 人们迫切需求寻找可再生、清洁的燃料来代替传统化石能源^[1-2]。生物质是可以同时转化为气体、液体和固体燃料的可再生能源, 是最具潜力的可以代替化石能源的新能源之一。从生物质获取高品质液体燃料及高附加值化学品已经受到了人们的普遍关注^[3]。由长链烷烃组成的航空燃油是当今能源的重要组成部分, 其生产主要依赖于不可再生的化石能源。在当前石化资源储量有限及环境污染严重的背景下, 寻找新的航空燃油生产技术具有重要的

收稿日期: 2014-09-30

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973计划, 2012CB215304); 国家自然科学基金(51376185); 广东省自然科学基金(S2013010011612)

作者简介: 蔡炽柳(1982—), 男, 助理研究员, 博士生, 从事生物质催化转化航空燃油的研究

* 通讯作者: 马隆龙, 研究员, 博士生导师, 从事生物质高值化利用的新技术与基础科学问题研究; E-mail: mall@ms.giec.ac.cn.

意义^[4]。近几年来,Huber 研究组^[5-6]首次提出了一种制备长链烷烃的新工艺路线,即生物质水解-水相催化合成路线。该工艺路线以纤维素类生物质为原料,经水解/脱水制取生物质平台化合物、再经过碳链增长、低温加氢和高温加氢脱氧 4 步制备出航空燃油碳链范围的长链烷烃。该技术具有清洁无污染、效率高、反应条件温和和产物易分离等优点,且可以同时有效利用水解液的五碳糖和六碳糖。本文简要总结了平台化合物 5-羟甲基糠醛(5-HMF)、糠醛的制备技术,以及这些平台化合物经碳链增长、加氢脱氧制备航空燃油碳链范围的长链烷烃的研究现状,并对这些技术路线、反应机理和相应的催化剂体系进行了阐述。

1 木质纤维素水解制备平台化合物

5-羟甲基糠醛(5-HMF)和糠醛是重要的生物基平台化合物,可以用于制备多种高附加值的化学品及需求量大的液体燃料。木质纤维素生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素 3 种成分组成,其中纤维素一般占 30%~50%,半纤维素占 10%~40%^[4]。木质纤维素生物质制备 5-HMF 和糠醛分别涉及到纤维素和半纤维素,首先纤维素在酸催化剂作用下水解为葡萄糖,葡萄糖异构化为果糖,果糖再脱水形成 5-HMF,常用的原料有纤维素含量高的玉米秆、麦秆和稻秆等;半纤维素含有的戊聚糖在酸催化剂作用下水解为戊糖,戊糖脱水生成糠醛,常用的原料有玉米芯、葵花籽壳、棉籽壳、甘蔗渣和稻壳等,其中玉米芯半纤维素含量最高,糠醛得率最高^[3]。

5-HMF 的生产方法根据反应溶剂体系的不同主要分为两种^[7]:一是单相法,在单纯水相或有机相中生成 5-HMF;二是双相法,有机相和水相形成互不相溶的反应系统,在水相中形成 5-HMF,同时反应过程中 5-HMF 不断地被萃取到有机相中,避免其进一步降解。此外,还有采用超临界流体^[8]、亚临界水/二氧化碳^[9]和离子液体^[10]反应体系制备 5-HMF。早期用到催化剂有无机酸、有机酸及一些盐类化合物,近几年研究比较多的是离子液体和固体酸,其中在离子液体中 5-HMF 的产率可达 85% 以上^[11]。

糠醛的生产方法根据水解和脱水两步反应是否在同一个水解锅内进行分为一步法和两步法;根据进料方式的不同又分为间歇和连续的生产方法。在糠醛生产过程中,为了提高收率,抑制生成的糠醛发生副反应,通常采用汽提、溶剂萃取、超临界 CO₂ 萃取等方法将生成的糠醛及时从体系中移出。目前,工业中一般采用汽提的方法移出生成的糠醛。一步法设备投资少,操作简单,得到广泛应用,但其蒸汽消耗量大,能耗高,生产过程中会产生大量的废渣,造成原料的浪费及环境污染,此外糠醛在高温下会发生热分解^[12];两步法优点是原料得到充分利用,减少废渣产量和环境污染、降低能耗,但工艺较复杂,设备投资高,在工业生产中基本没有得到应用,随着糠醛工业的发展,以及对环境保护和原来综合利用要求的提高,糠醛两步法生产工艺是糠醛工业的必然发展趋势^[13]。

2 碳链增长及加氢脱氧路线

2.1 羟醛缩合

2.1.1 羟醛缩合反应 羟醛缩合反应在有机合成上是一个重要的碳链增长反应^[14],糠醛由于不含有 α 氢原子,不能发生自缩合^[15],但可以与含有 α 氢原子的丙酮发生交叉羟醛缩合。目前主要是糠醛和 5-HMF 与丙酮在碱催化剂作用下发生羟醛缩合反应获得长碳链中间体。以糠醛和丙酮反应为例(图 1),糠醛和丙酮在碱催化剂作用下发生羟醛缩合反应,生成 C8 和 C13 中间体,这些中间体由于在水溶液中溶解性较差,容易从反应体系中析出,难以实现在固定床上进行加氢脱氧反应。因此,需要对其进行低温加氢以促进其在水溶液中的溶解性,加氢反应即要涉及到金属加氢催化剂。最后,水溶液的前驱体在金属/酸双功能催化剂作用下进行加氢脱氧反应,获得 C8 和 C13 的长链烷烃液体。

糠醛和丙酮缩合反应机理^[16](见图 2)为:第一步,在碱性催化剂作用下,丙酮分子的 α -H 与碱结合形成碳负离子中间体;第二步,碳负离子中间体作为亲核试剂,进攻糠醛的羰基碳分子,发生加成反应后生成一个烷氧负离子;第三步,烷氧负离子与水作用得到羟醛和 OH⁻。最后,羟醛在碱作用下再进一步脱水最终形成亚糠基丙酮。此外,Fakhfakh 等^[16]在进行糠醛与丙酮的缩合反应的动力学研究发现如图 3 中的中间体 F₃A₂ 存在,推测是由 3 分子的糠醛和 2 分子的丙酮反应生成的,该中间体会进一步分解形成 FA 和 F₂A。Xing 等^[17]在后续的研究报道中所观察到的实验现象也支持了该反应路径的存在。

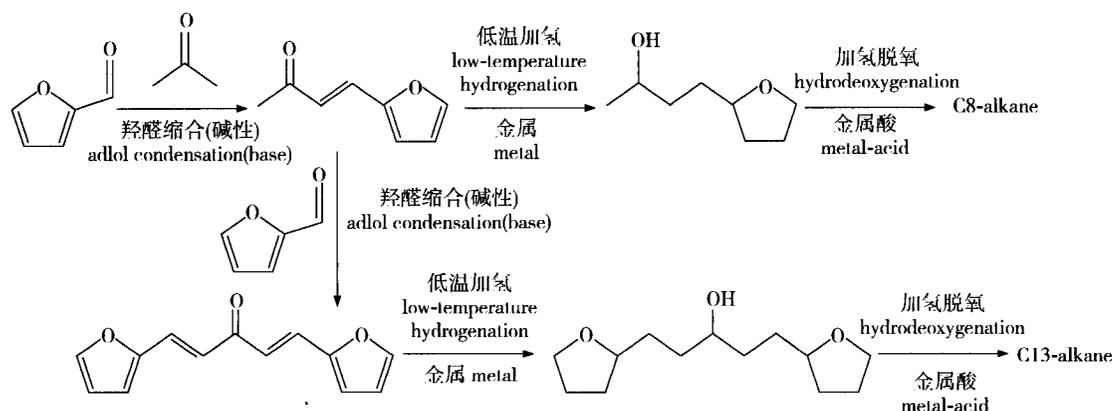


图1 糠醛和丙酮缩合-加氢脱氧制备长链烷烃示意图

Fig. 1 Schematic illustration for long chain alkanes by condensation and hydrodeoxygenation of furfural and acetone

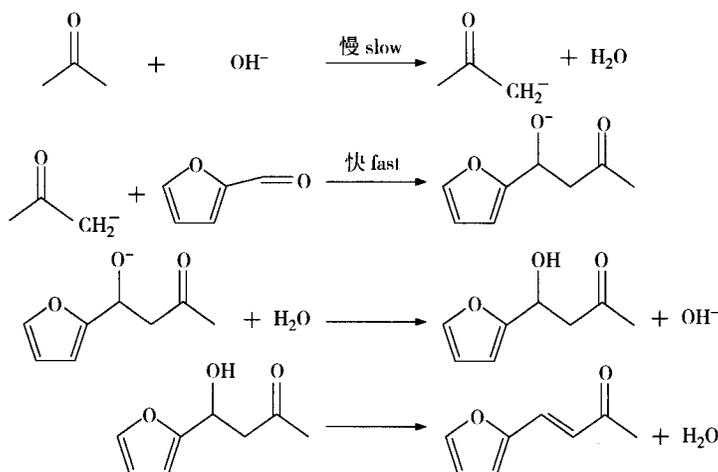
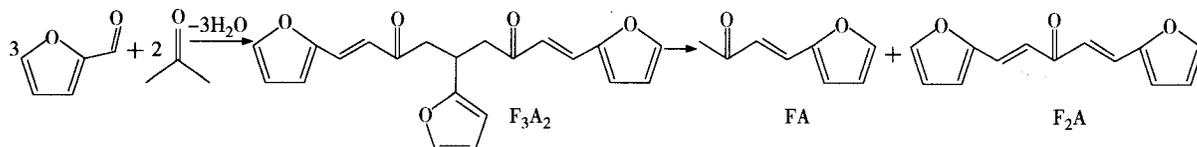


图2 糠醛和丙酮反应机理示意图

Fig. 2 Reaction mechanism of aldol condensation of furfural and acetone

缩合产物呋喃环的开环反应对整个加氢脱氧起到关键性的作用。Xu 等^[18]提出中间体 FA 支链上 C=C 键在低温加氢反应开始的 2 h 内加氢饱和,随着反应进行呋喃环发生开环反应,环上 C=C 键也加氢饱和,最后才是支链上 C—O 键饱和的路径。Huber 用 5-HMF 和丙酮缩合、低温加氢、高温加氢脱氧制得 C₉ ~ C₁₅ 烷烃,研究表明酸在低温加氢反应中促使 5-HMF 与丙酮的缩合产物呋喃环先开环,然后支链加氢饱和(图 3)。Sutton 等^[19]发现 5-HMF 与丙酮的缩合产物在乙酸溶液中低温加氢反应,反应 3 h 后检测到呋喃环开环的产物,然后加入 Pd/C 和 La(OTf)₃ 催化剂继续反应,支链上碳加氢饱和并脱氧获得长链烷烃。另一路径是缩合产物在 Pd/C 和 MeOH 催化剂作用下,低温加氢反应 24 h 后发现缩合产物上的呋喃环 C=C 键加氢饱和,然后继续加入乙酸、Pd/C 和 La(OTf)₃ 催化剂高温加氢反应无法获得目标产物。Waidmann 等^[20]通过实验和模拟计算发现 5-HMF 与丙酮的缩合产物在 353 K 温度中用盐酸做催化剂,发现呋喃环开环的缩合产物产率高达 94%。

图3 糠醛与丙酮缩合产物 F₃A₂ 的生成路径Fig. 3 Formation of F₃A₂ intermediate in aldol condensation of furfural and acetone

2.1.2 催化剂 目前,羟醛缩合反应的催化剂有液体碱(NaOH、KOH和氨水等),这类液体碱具有很高的催化活性,可以显著降低反应温度和缩短反应时间。Hronec等^[21]利用生物质衍生物糠醛和环戊酮水相合成C₁₅中间体,反应温度保持在313~373 K,使用NaOH催化剂可以获得产率高于95%的缩合产物;当用5-HMF代替糠醛时,在相同条件下可以获得产率高于98%的相应产物,实验研究发现在353~373 K温度中加入少量碱和在313 K温度中加入稍微量大的碱可以很好促进缩合反应获得较高的产率。West等^[22]和Barrett等^[23]通过在5-HMF与丙酮溶解在四氢呋喃溶剂中并加入NaOH在室温环境反应获得C₉~C₁₅缩合产物,后经过Pd/Al₂O₃加氢反应(373~413K, H₂, 2.5 × 10⁶~5.2 × 10⁶ Pa)以及Pt/NbOPO₅加氢脱氧(528~568 K, H₂, 6 × 10⁶ Pa),获得C₉~C₁₅烷烃产率73%。

使用液体碱催化剂反应存在后期催化剂分离回收难和环境污染严重等问题,使得开发固体碱催化剂的研究备受关注。Faba等^[24]用MgO-ZrO₂、MgO-Al₂O₃和CaO-ZrO₂在糠醛和丙酮缩合反应测试这3种催化剂反应活性,发现反应活性与金属的碱性位有关,MgO-ZrO₂ > MgO-Al₂O₃ > CaO-ZrO₂。当糠醛和丙酮物质的量比为1:1时,使用上述催化剂在325 K反应温度下,得到C₁₃缩合产物的产率分别为63%、43%和15.5%。MgO-ZrO₂良好的催化活性主要与负载的碱金属位置有关,碱性金属位合理分布并且在催化剂载体上碱性金属与反应物较好接触并且起相互作用^[25],可以使C₈~C₁₃缩合产物收率88%。MgO-ZrO₂、MgO-Al₂O₃、CaO-ZrO₂具有良好的机械强度和热稳定性等优点,但是比表面积小,催化效率不高。黄晓明等^[26]开发20% MgO/NaY催化剂用于糠醛和丙酮的缩合,在358 K的水/乙醇体系反应8 h可基本实现糠醛的完全转化,产物总收率最高为98.6%,且产物的选择性可以通过改变糠醛和丙酮的物质的量比来调控。该催化剂具有催化效率高的优点,但活性组分MgO由于在水热条件下易水化生成Mg(OH)₂而失活,通过高温焙烧处理后又可显示出较好的催化活性,显示出较好的再生性能。

负载Pd、Pt金属氧化物作双功能金属碱性催化剂常被用于糠醛或5-HMF与丙酮的缩合和低温加氢反应^[23],Pd/MgO-ZrO₂和Pt/MgO-ZrO₂催化活性良好,但贵金属催化剂存在成本高的问题。用Pd/MgO-ZrO₂在5-HMF与丙酮反应获得高于80%的低温加氢产物。Faba等^[27]通过对催化剂改进实现糠醛和丙酮一步法反应,缩短生产工艺,研究表明用Pt/MgZr或MgZr + Pt/Al₂O₃在反应釜4.5 MPa氢气压力下493 K反应24 h,可获得产率高达66%的C₁₃烷烃。近来,Barrett等^[23]通过在超临界环境中对5-HMF与丙酮缩合产物C₉化合物进行加氢脱氧,在353 K温度中,二氧化碳压力14 MPa,氢气压力4 MPa,Pd/Al-MCM-41催化剂,C₉直链烷烃选择性大于99%。

贵金属(Pd、Ru、Pt)负载在弱酸载体催化剂能实现低温加氢和高温加氢脱氧一步法合成长链烷烃。Xia等^[28]对糠醛和丙酮缩合产物C₈中间体用Pd/NbOPO₄催化剂进行加氢脱氧反应活性测试,催化剂寿命长(256 h),C₈烷烃收率保持在90%以上。该催化剂的高活性可能是由于Pd金属的加氢活性作用,以及NbOx作为酸中心发挥脱水作用,同时作为强的亲氧物种,具有断C—O键的作用,使反应在温和条件下进行。Yang等^[29]发现在糠醛和甲基异丁基甲酮反缩合反应中水滑石和CaO催化剂具有良好的催化活性,两者都可以得到缩合产物高达95%的产率。缩合产物在金属酸催化剂作用下直接一步加氢脱氧得到C₈和C₁₁长链烷烃,上述反应在无溶剂条件下将低温加氢反应和高温加氢脱氧反应改为一步法合成长链烷烃,有利于降低能源消耗和减少工艺步骤。

乙酰丙酸和乙酰丙酸乙酯是一类重要的生物质平台化合物,其与糠醛缩合反应也可获得C₈~C₁₃的长链烷烃。在乙酰丙酸乙酯与糠醛为1:1,反应温度443~503 K的水相环境下,分别用固体碱性催化剂Cs/MgO、MgO/Sn/Al₂O₃、La/Al₂O₃、K/ZnCrO_x,发现Mg和La氧化物催化剂反应活性比Sn和Zn氧化物低^[30]。有研究表明^[31],乙酰丙酸和乙酰丙酸乙酯可以与酮、醛、酯类在酸性催化剂(PTSA、Amberlyst-15)或碱性催化剂(NaOH、水滑石、MgO)作用下发生缩合反应,然后在负载了活性炭或Al₂O₃载体上的Pd、Pt、Rr、Fe、Ni催化剂作用下加氢脱氧,获得C₉~C₁₅较高的产率。Xin等^[32]用生物质衍生化合物乙酰丙酸脱水得到当归内酯,当归内酯在中强碱催化剂作用下直接自身缩合获得产率100%的C₁₀~C₁₅中间体,缩合反应不需要溶液,加氢脱氧反应加入10% Pd/C催化剂,可获得C₆~C₁₅长链烷烃。

环烷烃一般具有较高的密度和热值。Yang 等^[33]用环戊酮在镁铝水滑石催化、无溶剂环境中实现自身缩合并脱水,获得含 C₁₀的中间体,产率大于 86%。其原因是镁铝水滑石具有较强的碱性位,在高温加氢脱氧反应中,使用负载 Pd 的酸性载体,如 SiO₂、Al₂O₃-SiO₂、H β 、ZrP 等,获得 C₁₀烷烃产率高达 85%,酸性载体对加氢脱氧起到关键作用。Yang 团队用 Ni-SiO₂或 Cu-SiO₂代替贵金属酸载体催化剂,获得 C₁₀烷烃产率 93%^[33]。

2.2 羟化烷基化

2.2.1 羟化烷基化反应 羟化烷基化(HAA)反应主要发生在 2-甲基呋喃与醛类(乙醛、丙醛、戊醛、羟甲基糠醛、5-甲基糠醛)、酮类(2-戊酮、丙酮)以及羰基 α 、 β 位氢不饱和的化合物。Li 等^[34-35]用 2-甲基呋喃分别于糠醛、羟基丙酮、丙酮、乙酰丙酸乙酯在固体酸催化剂催化下反应^[34-35],并提出相关反应路径(如图 4)。

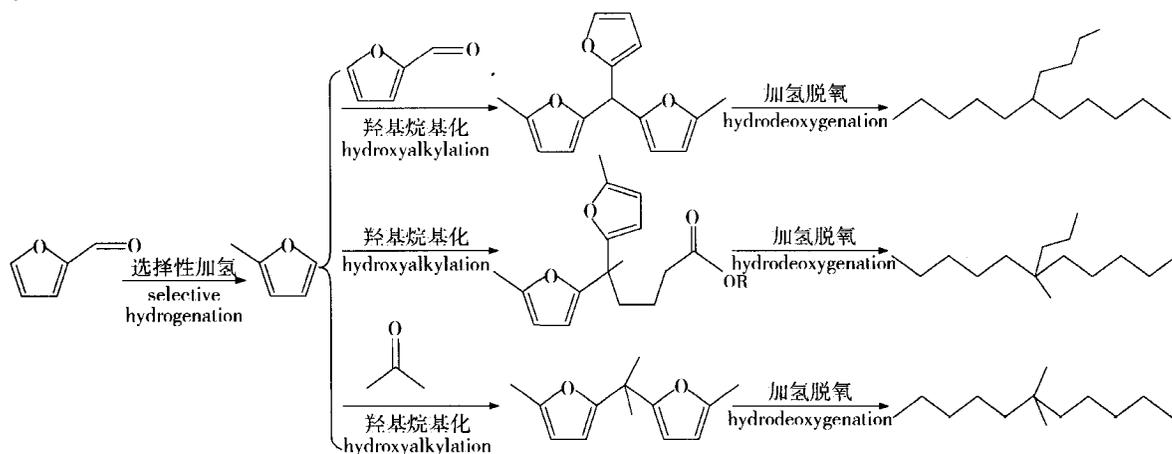


图 4 平台化合物羟化烷基化制备长链烷烃

Fig. 4 Flow diagram for long chain alkanes from platform compounds by HAA

2.2.2 催化剂 羟化烷基化反应主要用到酸催化剂,目前常用的有全氟磺酸-212、全氟磺酸-115、Amberlyst-36、Amberlyst-15、磷酸锆、AC-SO₃H、H-ZSM-5、HY、72% H₂SO₄等^[34,36-39],催化效率如下:全氟磺酸-212 > 全氟磺酸-115 > Amberlyst-15 > Amberlyst-36 > 72% H₂SO₄ > AC-SO₃H > 磷酸锆 > H-USY > H-ZSM-5,全氟磺酸-212 具有催化效率高和循环稳定性良好,比全氟磺酸-115 和全氟磺酸-1135 催化剂成本低的优点。Amberlyst-36、Amberlyst-15 循环稳定性差。

全氟磺酸-212 催化剂在羟化烷基化反应中由于显示出良好的催化活性和稳定性受到关注。Li 等^[40]用一系列固体酸催化剂测试 2-甲基呋喃与异丙丙酮羟化烷基化反应,获得 C₁₂~C₁₅中间体。实验表明,Nafion-212 由于具有较高的酸性位,显示出良好的催化效率,产率可达到 70%。在后续加氢脱氧反应中,相比贵金属催化剂,Ni-Mo₂C/SiO₂具有明显成本优势和良好的长链烷烃选择性,长链烷烃产率达到 77%。同时,将 Nafion-212 催化剂用于 2-甲基呋喃与环戊酮羟化烷基化缩合反应,发现该催化剂仍显示最好的反应特性和稳定性。在温和的温度压力条件下,Ni/H β -(394)比 Ni/SiO₂催化剂在加氢脱氧反应中显示更高的催化性能,主要是由于 H β 载体具有酸性,在脱氧和开环反应显示较高的活性。相比于贵金属催化剂,Ni/H β -(394)催化剂显示明显成本优势^[41-42]。Li 等^[34-35]继续将 2-甲基呋喃分别与糠醛、羟基丙酮、丙酮、乙酰丙酸乙酯羟化烷基化反应发现全氟磺酸-212 催化剂仍显示出最好的反应活性和稳定性。2-甲基呋喃与糠醛缩合产物的低温加氢反应用 Pd/C 催化剂,后续加氢脱氧反应中 4% Pt/ZrP 催化剂显示出最好催化活性,获得 C₁₅烷烃产率高达 75%。

Corma 等^[36-38]近来发现用羟化烷基化反应缩合获得具有较高十六烷值和倾点的长链烷烃。在纯水环境中,2-甲基呋喃与正丁醛在酸性催化剂(对甲苯磺酸或 Amberlyst-15),得到高产率的 C₁₅中间体,然后在固体床反应器中,通入 5 MPa 氢气,发现用 Pt/C 或 Pt/Al₂O₃催化剂时,烷烃产率最高,得到

$C_9\sim C_{14}$ 长链烷烃产率 95%，反应进行 140 h 后催化剂仍具有良好的活性，反应获得烷烃的倾点达到 183 K、十六烷值为 70.9，适合与传统化石能源混掺使用。其他研究人员发现在 2-甲基咪唑与正丁醛羟化烷基化反应中，使用多相催化剂如微孔沸石 (Beta, USY, ITQ-2)、介孔材料 (MCM-41) 和磺酸树脂 (Amberlyst-15, Dowex 50) 测试反应活性，实验结果发现 ITQ-2 沸石由于载体充分包容酸位获得最好的效果^[43]。2-甲基咪唑和 5-甲基糠醛在 PTSA 催化剂作用下反应，获得 $C_{15}\sim C_{16}$ 烷烃，产率达 89%。

2.3 酮化

2.3.1 酮化反应 酮化反应是指 2 个羧酸分子在固体氧化物催化剂作用下脱去 1 个羰基酮化生成 1 个长链酮分子，并生成水和二氧化碳。在反应式中若 ROOH 和 R'OOH 是相同的酸，则反应生成对称结构的酮分子；若两者为不同酸，则会交叉酮化或同型酮化生成 3 种不同的酮，其中 2 种为对称酮，1 种为非对称酮。典型酮化反应如图 5 所示。



图 5 有机酸酮化反应

Fig. 5 Ketonization of organic acids

目前羧酸缩合制备酮仍没有统一认识的反应机理，研究人员对反应机理的解释只对特定的实验体系。Pestman 等^[44]对乙酸在不同氧化物催化剂作用下生成酮的反应机理进行研究，在晶格能比较低的氧化物上，羧酸生成大量的羧酸盐，然后羧酸盐再分解生成酮；在晶格能比较高的氧化物上，羧酸转化为酮的反应发生在催化剂的表面，这样催化剂的大部分结构就没有参加反应，这种表面反应可能是通过某种中间产物生成酮，并且中间产物通过羧基或者酰基的 α -H 与催化剂发生某种化学反应，推测这种中间产物很可能就是在暂时平衡过程中存在的相应的烯酮。Rajadurai 等^[45]研究了乙酸在以 Zn、Cr、Fe 等多种氧化物的催化剂上进行的缩合酮化，推测该反应机理和催化剂的电子性能有密切关系，而催化剂的这一性能又在很大程度上取决于反应温度。在低于 673 K 时，反应先生成羧酸盐，而后羧酸盐再反应生成酮，羧酸初始转化率的对数与温度的倒数之间满足阿伦尼乌斯 (Arrhenius) 方程；而高于这个温度时，羧酸的转化率却低于阿伦尼乌斯方程式所求得的结果，并且反应是通过羧酸盐离子和带正电的酰基离子相互作用进行的。

2.3.2 催化剂 目前反应较多都是使用 CeO_2 复合氧化物催化剂， CeO_2 复合氧化物可提高贵金属催化粒子的分散度。Gaertner 等^[46]用 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 催化剂，己酸和 1-戊醇在 448~623 K 温度下反应，实验发现酮化反应和酯化反应同时进行着，2 个己酸分子自身缩合反应生成含 C_{11} 的酮，以及副产物水、二氧化碳；另外 1 个己酸分子与 1 个戊醇反应脱水生成含 C_{11} 的酯类。在较低反应温度时酯化反应速率比酮化反应快；而在高温 (>548 K) 时，酮化反应明显比酯化反应快，这与酮化反应的活化能 (132 kJ/mol) 比酯化反应的活化能 (40 kJ/mol) 高一致。由于酮化反应是不可逆的反应，反应消耗大量己酸，而可逆的酯化反应发生逆反应转化为己酸，由于催化剂中 Zr 元素掺入，增强了 CeO_2 晶格氧空位的移动，提高了 CeO_2 的热稳定性和催化活性，因此，在高温时候能较好促进酮化反应进行。在戊酸缩合生成壬酮反应时，Serrano-ruiz 等^[47]用 5% Pd/ Nb_2O_5 可以有效催化戊酸生成壬酮，产率高达 80%，而 CeO_2 -ZrO 催化剂在 698 K 时可以戊酸完全转化为壬酮。David 等^[48]发现两条增长路线：用 $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ 可以将戊酸缩合成壬酮，然后壬酮加入 Ru/C 催化剂低温加氢，HZSM-5 催化剂高温加氢脱氧获得 C_9 烷烃；壬酮在 Amberlyst 催化剂作用下脱水为烯炔，然后烯炔低聚化反应可获得 $C_9\sim C_{18}$ 长链酮。

$\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在高温时候可以有效将羧酸缩转化酮，对 2 个异丁酸分子转化为二异丙基甲酮最佳反应温度是 743~753 K，而对癸酸转化为甲基壬酮的最佳反应温度是 673~693 K。在转化为二异丙基甲酮反应中，掺杂过渡金属的 CeO_2 ，由于具有很强的酸性或碱性，反应会产生很多副产物，影响目标产物

的生成,但若在 CeO_2 添加少量的 Co 元素会提高二异丙基甲酮的产率。在转化为甲基壬酮反应中,掺杂 Co 或者 Pd 的 CeO_2 可提高催化活性,获得高产率的甲基壬酮。添加金属 Co 可以使两个反应获得目标产物,当 Co 质量分数小于 15% 时,Co 能插入稀土氧化物并增加氧空位^[49]。

Corma 等^[50] 研究小组用十二酸在 MgO 催化剂和反应温度 673 K 的条件下酮化缩合获得二十三酮,产率高达 97%。相同温度下二十三酮在 Pt/MgO 催化剂中加氢脱氧可得转化率 98.8%,二十三烷选择性 58%。而当加氢脱氧催化剂换成 Pt/ Al_2O_3 催化剂时,可以将反应降到 453 K,有效提高反应活性, $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{22}$ 烷烃选择性增至 90%。

2.4 直接自身缩合

中国科技大学 Huang 等^[51] 提出了从醛类分子通过引入金属还原剂,通过自由基的途径自身偶联生成新的 C—C 键,最后氢化得到饱和烷烃。Fu 利用糠醛、5-HMF、香草醛分别在使用廉价金属粉末(如 Mg、Zn、Al 等)在酸性水溶液中水中,在温和条件下获得高产率的 $\text{C}_{10}\sim\text{C}_{14}$ 中间体(如图 6 所示),其中糠醛自身缩合机理见图 7。通过萃取反应混合物得到有机层浓缩,以得到粗产物。将上述 3 种中间体溶解在水中分别用结合不同的固体酸的 5% Pt/C 催化剂,通过脱水/氢化过程,成功地获得 C_{10} 、 C_{12} 、 C_{14} 烷烃,其产率均大于 80%。整个模型反应开始了从醛类分子到长链烷烃工艺路线,为生物质衍生平台化合物提供新的碳链增长方法。

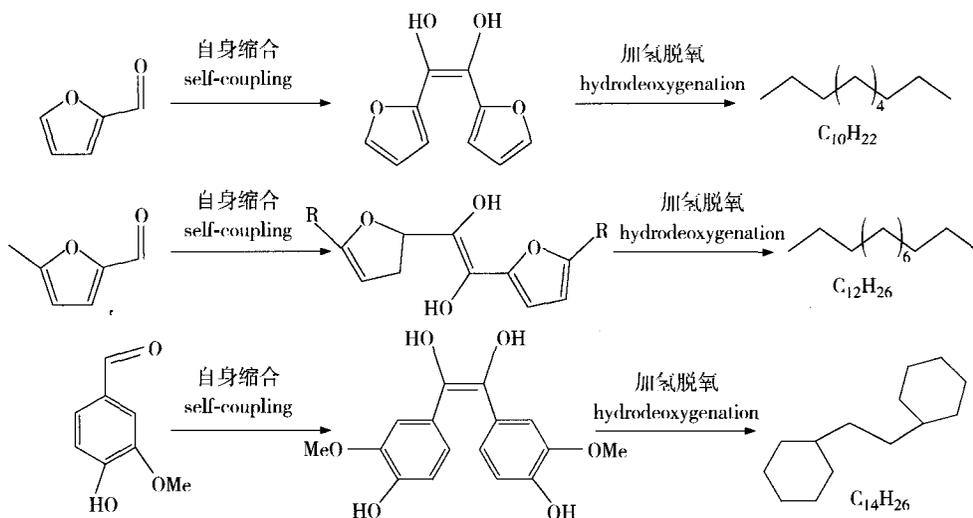


图 6 生物质平台化合物直接缩合-加氢脱氧反应路径图

Fig. 6 The pathway for direct C-C coupling of platform followed by hydrodeoxygenation

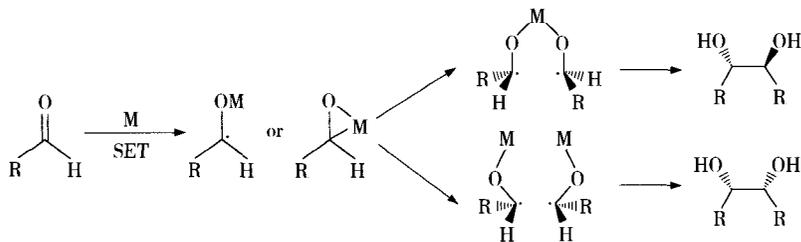


图 7 醛自身缩合机理图

Fig. 7 Self-condensation mechanism of aldehyde

3 展望

生物质水解-水相催化合成生物航空燃油是近 10 年迅速发展起来的新技术,目前已成为国内外科人员的研究热点,但这条路线从原料来源到最终产物控制仍存在各种各样问题。用于研究的平台化

合物都是来源于模型化合物,而实际木质纤维素生物质仍不能高效转化为平台化合物,导致副产物多,目标平台化合物收率低。如果能够充分利用转化过程中的副产物,则能够有效提高转化过程的碳利用率。另外,在碳链增长和加氢脱氧反应中如何通过催化剂调控、工艺优化来实现对目标产物的控制,提高目标产物的选择性是后续研究的重点。目前加氢脱氧反应涉及到高温条件和贵金属催化剂,大大提高了成本,因此寻找温和反应条件下的高效非贵金属催化剂是实现其大规模应用的关键。

参考文献:

- [1] ROMÁN-LESHKOV Y, BARRETT C J, LIU Zhen-yu, et al. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates[J]. *Nature*, 2007, 447(7147): 982-985.
- [2] 马隆龙, 王铁军, 吴创之, 等. 木质纤维素化工技术及应用[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 2-15.
MA Long-long, WANG Tie-jun, WU Chuang-zhi, et al. *Lignocellulose Chemical Technology and its Application* [M]. Beijing: Science Press, 2010: 2-15.
- [3] 卫新来, 汪志, 阮仁祥. 木质纤维素生物质降解产物的化学转化研究进展[J]. *现代化工*, 2010, 30(12): 26-31.
WEI Xin-lai, WANG Zhi, RUAN Ren-xiang. Progress in chemical transformation of lignocellulose biomass degradation products[J]. *Modern Chemical Industry*, 2010, 30(12): 26-31.
- [4] 阎立峰, 朱清时. 以生物质为原材料的化学化工[J]. *化工学报*, 2004, 55(12): 1938-1943.
YAN Li-feng, ZHU Qing-shi. New chemical industry based on biomass[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2004, 55(12): 1938-1943.
- [5] HUBER G W, CHHEDA J N, BARRETT C J, et al. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates[J]. *Science*, 2005, 308(5727): 1446-1450.
- [6] CHHEDA J N, HUBER G W, DUMESIC J A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(38): 7164-7183.
- [7] 王军, 张春鹏, 欧阳平凯. 5-羟甲基糠醛制备及应用的研究进展[J]. *化工进展*, 2008, 27(5): 702-707.
WANG Jun, ZHANG Chun-peng, OUYANG Ping-kai. Advances in production and application of 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2008, 27(5): 702-707.
- [8] BICKER M, HIRTH J, VOGEL H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone[J]. *Green Chemistry*, 2003, 5(2): 280-284.
- [9] ASGHARI F S, YOSHIDA H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub-critical water over heterogeneous zirconium phosphate catalysts[J]. *Carbohydrate Research*, 2006, 314(14): 2379-2387.
- [10] ZHAO Hai-bo, HOLLADAY J E, BROWN H, et al. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Science*, 2007, 316(15): 1597-1600.
- [11] ROMÁN-LESHKOV Y, CHHEDA J N, DUMESIC J A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose[J]. *Science*, 2006, 312(5782): 1933-1937.
- [12] JAEGLLE W. Integrated production of furfural and acetic acid from fibrous residues in a continuous process[J]. *Chemical Age of India*, 1976, 27(6): 521-532.
- [13] DUNNING J W, LATHROP E C. The saccharification of agricultural residues[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1945, 37(1): 24-29.
- [14] 谭露璐, 钱君律, 伍艳辉. 羟醛缩合催化研究进展[J]. *化学工业与工程*, 2006, 23(1): 70-73.
TAN Lu-lu, QIAN Jun-lu, WU Yan-hui. Advances in catalysts of aldol condensation[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2006, 23(1): 70-73.
- [15] WEST R M, LIU Ren-ming, PETER M, et al. Carbon-carbon bond formation for biomass-derived furfurals and ketones by aldol condensation in a biphasic system[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 296(1): 18-27.
- [16] FAKHFAKH N, COGNET P, CABASSUD M, et al. Stoichiometric modeling and optimization of chemical synthesis: Application to the aldolic condensation of furfural on acetone[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2008, 47(3): 349-362.
- [17] XING Rong, SUBRAHMANYAM A V, OLCAY H, et al. Production of jet and diesel fuel range alkanes from waste hemicellulose-derived aqueous solutions[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(11): 1933-1946.
- [18] XU Wen-jie, LIU Xiao-hui, REN Jia-wen, et al. A novel mesoporous Pd/cobalt aluminate bifunctional catalyst for aldol condensation and following hydrogenation[J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11(8): 721-726.
- [19] SUTTON A D, WALDIE F D, WU Rui-lian, et al. The hydrodeoxygenation of bioderived furans into alkanes[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(5): 428-432.
- [20] WAIDMANN C R, PIERPONT A W, BATISTA E R, et al. Functional group dependence of the acid catalyzed ring opening of biomass derived furan rings: An experimental and theoretical study[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(1): 106-115.

- [21] HRONEC M, FULAJTÁROVA K, LIDTAJ T, et al. Cyclopentanone: A raw material for production of C₁₅ and C₁₇ fuel precursors[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2014, 63(1):291–299.
- [22] WEST R M, LIU Zhen-yu, PETER M, et al. Liquid alkanes with targeted molecular weights from biomass-derived carbohydrates[J]. *ChemSusChem*, 2008, 1(5):417–424.
- [23] BARRETT C J, CHHEDA J N, HUBER G W, et al. Single-reactor process for sequential aldol-condensation and hydrogenation of biomass-derived compounds in water[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 66(1/2):111–118.
- [24] FABA L, DÍAZ E, ORD ÓÑEZ S. Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 113/114:201–211.
- [25] FABA L, DÍAZ E, ORD ÓÑEZ S. Improvement on the catalytic performance of Mg-Zr mixed oxides for furfural-acetone aldol condensation by supporting on mesoporous carbons[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(3):463–473.
- [26] 黄晓明, 章青, 刘琪英. MgO/NaY 催化糠醛和丙酮合成航空燃料中间体的性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2012, 40(8):973–978.
HUANG Xiao-ming, ZHANG Qing, LIU Qi-ying. Production of jet fuel intermediates from furfural and acetone by aldol condensation over MgO/NaY[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2012, 40(8):973–978.
- [27] FABA L, DÍAZ E, ORD ÓÑEZ S. One-pot aldol condensation and hydrodeoxygenation of biomass-derived carbonyl compounds for biodiesel synthesis[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(10):2816–2820.
- [28] XIA Qi-neng, CUAN Qian, LIU Xiao-hui, et al. Pd/NbOPO₄ multifunctional catalyst for the direct production of liquid alkanes from aldol adducts of furans[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(37):9755–9760.
- [29] YANG Jin-fan, LI Ning, LI Guang-yi, et al. Solvent-free synthesis of C₁₀ and C₁₁ branched alkanes from furfural and methyl isobutyl ketone[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(7):1149–1152.
- [30] LANGE J P, VAN DER HEIDE E, VAN BUIJTENEN J, et al. Furfural: A promising platform for lignocellulosic biofuels[J]. *ChemSusChem*, 2012, 5(1):150–166.
- [31] OLSONES, HEIDEC. C₆ nversion of source of C₆ sugar into mixture of hydrotreated compounds by thermocatalytically reacting sugar source, condensing portion of produced levulinic acid or levulinic ester, and hydrotreating portion of condensation product: US, US20120283493[P]. 2012.
- [32] XIN Jia-yu, ZHANG Suo-jiang, YAN Dong-xia, et al. Formation of C-C bonds for the bio-alkanes production at mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(7):3589–3591.
- [33] YANG Jin-fan, LI Ning, LI Guang-yi, et al. Synthesis of renewable high-density fuels using cyclopentanone derived from lignocelluloses[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(20):2572–2574.
- [34] LI Guang-yi, LI Ning, WANG Zhi-qiang, et al. Synthesis of high-quality diesel with furfural and 2-methylfuran from hemicellulose[J]. *ChemSusChem* 2012, 5(10):1958–1966.
- [35] LI Guang-yi, LI Ning, LI Shan-shan, et al. Synthesis of renewable diesel with hydroxyacetone and 2-methyl-furan[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(51):5727–5729.
- [36] CORMA A, DE LA TORRE D L, RENZ M. Production of high quality diesel from cellulose and hemicellulose by the Sylvan process: Catalysts and process variables[J]. *Energy and Environmental Science*, 2012, 5(4):6328–6344.
- [37] CORMA A, DE LA TORRE D, RENZ M, et al. High-quality diesel from hexose- and pentose-derived biomass platform molecules[J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(11):1574–1577.
- [38] CORMA A, DE LA TORRE D L, RENZ M, et al. Production of high-quality diesel from biomass waste products[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 123(10):2423–2426.
- [39] XU Guo-qiang, LI Qiong, FENG Jian-ge, et al. Direct α -alkylation of ketones with alcohols in water[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(1):105–109.
- [40] LI Shan-shan, LI Ning, LI Guang-yi, et al. Synthesis of diesel range alkanes with 2-methylfuran and mesityloxide from lignocelluloses[J]. *Catalysis Today*, 2014, 234(S1):83–90.
- [41] LI Guang-yi, LI Ning, WANG Xiao-dong, et al. Synthesis of diesel or jet fuel range cycloalkanes with 2-methylfuran and cyclopentanone from lignocellulose[J]. *Energy Fuels*, 2014, 28(8):5112–5118.
- [42] LI Guang-yi, LI Ning, YANG Jin-fan, et al. Synthesis of renewable diesel range alkanes by hydrodeoxygenation of furans over Ni/H β under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(2):594–599.
- [43] CLIMENT M J, CORMA A, SARA I. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels[J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(2):516–547.
- [44] PESTMAN R, KOSTER R M, VAN DUIJNE A, et al. Reaction of carboxylic acids on oxides: 2. Bimolecular reaction of aliphatic acids to ketones[J]. *Journal of Catalysis*, 1997, 168(2):265–272.
- [45] RAJADURAI S, KURIAKOSE J C. Catalytic activity of the 1:1:1 Zn, Cr and Fe mixed oxide; Mechanistic study of the ketonization of acetic acid[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1986, 16(1):17–29.
- [46] GAERTNER C A, SERRANO-RUIZ J C, BRADEN D J, et al. Catalytic coupling of carboxylic acids by ketonization as a processing step in

- biomass conversion[J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 266 (1): 71-78.
- [47] SERRANO-RUIZ J C, BRADEN D J, WEST R M, et al. Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 100(12): 184-189.
- [48] DAVID M A, JESSE Q B, SERRANO-RUIZ J C, et al. Production of liquid hydrocarbon transportation fuels by oligomerization of biomass-derived C₉ alkenes[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(6): 992-999.
- [49] DOOLEY K M, BHAT A K, PLAISANCE C P, et al. Ketones from acid condensation using supported CeO₂ catalysts: Effect of additives[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 320: 122-133.
- [50] CORMA A, RENZ M, SCHAVERIEN C. Coupling fatty acids by ketonic decarboxylation using solid catalysts for the direct production of diesel, lubricants, and chemicals[J]. *ChemSusChem*, 2008, 1(8/9): 739-741.
- [51] HUANG Yao-bing, YANG Zhen, DAI Jian-jun, et al. Production of high quality fuels from lignocellulose-derived chemicals: A convenient C-C bond formation of furfural, 5-methylfurfural and aromatic aldehyde[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(30): 11211-11214.

本刊信息

《林产化学与工业》征订启事

《林产化学与工业》(双月刊, 1981年创刊), 由中国林业科学研究院林产化学工业研究所、中国林学会林产化学化工分会共同主办, 为全国林产化工行业的学术类期刊。报道范围是可再生的木质和非木质生物质资源的化学加工与利用, 研究领域为生物质能源、生物质化学品、生物质新材料、生物质天然活性成分和制浆造纸等, 主要包括松脂化学、生物质能源化学、生物质炭材料、生物基功能高分子材料、胶黏剂化学、森林植物资源提取物化学利用、环境保护工程、木材制浆造纸为主的林纸一体化和林产化学工程设备研究设计等方面的最新研究成果。

目前被美国《工程索引》(EI)、美国《化学文摘》(CA 核心)、荷兰《文摘与引文数据库》(Scopus)、美国“乌利希国际期刊指南”、英国《英联邦农业和生物科学文摘》(CAB Abstracts)、英国《全球健康》、英国《皇家化学学会系列文摘》(RSC)、俄罗斯《文摘杂志》(PЖ)等国外数据库收录; 被“中国科学引文数据库(CSCD)”核心库、“中文核心期刊”、“中国科技核心期刊”、“RCCSE 中国核心学术期刊(A)”、“中国农业核心期刊”、“中国期刊全文数据库”、“中国学术期刊综合评价数据库”、“万方数据——数字化期刊群”、“中文科技期刊数据库”、“中国核心期刊(遴选)数据库”、《中国学术期刊文摘》等国内 10 多种大型刊库收录。

双月刊, 逢双月月末出版, 大 16 开, 定价: 国内 ¥15.00 元/期, 全年 90.00 元; 国外 \$15.00 美元/期, 全年 \$90.00 美元。刊号: ISSN 0253-2417, CN 32-1149/S。国内外公开发行人, 国内邮发代号: 28-59; 国外发行代号: Q5941。

地 址: 210042 江苏省南京市锁金五村 16 号 林化所内

电 话: (025) 85482493

传 真: (025) 85482492

E-mail: cifp@vip.163.com

http://www.cifp.ac.cn