

doi:10.3969/j.issn.1673-5854.2022.04.007

综述评论——生物质化学品

硫酸盐催化转化木质纤维制备乙酰丙酸和 乙酰丙酸酯的研究进展

魏琳珊^{1,2}, 叶俊^{1,2}, 王奎^{1,2}, 蒋剑春^{1,2*}

(1. 中国林业科学研究院 林产化学工业研究所; 江苏省生物质能源与材料重点实验室; 国家林业和草原局林产化学工程重点实验室; 林木生物质低碳高效利用国家工程研究中心; 江苏 南京 210042; 2. 南京林业大学 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心, 江苏 南京 210037)

摘要:以木质纤维原料非均相催化转化制备高附加值平台化合物乙酰丙酸和乙酰丙酸酯为研究对象, 对以硫酸盐为催化体系的木质纤维定向转化生成乙酰丙酸和乙酰丙酸酯的国内外的研究进展和趋势进行了综述。文章概述了乙酰丙酸及乙酰丙酸酯在工业产业中的应用情况; 重点比较了不同硫酸盐催化木质纤维制备乙酰丙酸及乙酰丙酸酯的过程, 并对不同溶剂体系协同作用下的木质纤维转化为乙酰丙酸和乙酰丙酸酯过程的影响规律进行了深入分析, 总结了硫酸盐类催化剂催化木质纤维定向转化的过程机理。同时针对现有工艺存在的问题进行了分析, 展望了该研究领域的发展方向。

关键词:木质纤维; 乙酰丙酸; 乙酰丙酸酯; 催化; 硫酸盐

中图分类号:TQ35

文献标志码:A

文章编号:1673-5854(2022)04-0049-09

引文格式:魏琳珊, 叶俊, 王奎, 等. 硫酸盐催化转化木质纤维制备乙酰丙酸和乙酰丙酸酯的研究进展[J]. 生物质化学工程, 2022, 56(4): 49-57.

Research Progress on Preparation of Levulinic Acid and Esters from Lignocellulose by Sulfate Catalyst

WEI Linshan^{1,2}, YE Jun^{1,2}, WANG Kui^{1,2}, JIANG Jianchun^{1,2}

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province; Key Lab. of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration; National Engineering Research Center of Low-Carbon Processing and Utilization of Forest Biomass, Nanjing 210042, China; 2. Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: In this paper, the heterogeneous catalytic conversions of lignocellulose to high value-added platform compounds of levulinic acid and esters were studied. The research progress and trend of the direct conversion of lignocellulose to levulinic acid and esters using sulfate as catalytic system at home and abroad were reviewed. Firstly, the basic information of levulinic acid/esters and their application in industrial production were summarized. The preparation process of levulinic acid/esters using different sulfate catalysts was compared, and the law of the conversion of lignocellulose to levulinic acid/esters under the synergy effects of different solvent systems was deeply analyzed. And, the mechanism of direct conversion of lignocellulose catalyzed by sulfate catalysts was also summarized. Finally, the problems of existing process were discussed, and the development direction of this research field was prospected.

Key word: lignocellulose; levulinic acid; levulinic esters; catalytic; sulfate

收稿日期: 2021-03-22

基金项目: 中国林科院中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资助资金(CAFYBB2018 GD002-04)

作者简介: 魏琳珊(1995—), 女, 辽宁铁岭人, 硕士生, 研究方向为生物质能源; E-mail: 1076321913@qq.com

* 通讯作者: 蒋剑春, 院士, 博士生导师, 研究领域: 生物质能源与材料; E-mail: jiangic@icifp.cn.

化石能源的过度开发及利用引发的能源危机及环境问题直接影响了当前社会经济的可持续发展,寻找可替代的生物质能源迫在眉睫^[1-2]。生物质是唯一可以直接转化为液态燃料的可再生资源,是化石能源的理想替代资源,因而,高效利用生物质原料生产液体燃料和高附加值化学品成为当前的研究热点^[3-5]。乙酰丙酸是美国能源部确定的 12 种最有价值的平台化合物之一^[5-8],作为平台化合物可生产多种高价值化学品(如乙酰丙酸酯),其自身及衍生物可广泛应用于食品、农业、药品、化妆品、香料等行业^[9-10]。当前,生物质液化制备乙酰丙酸和乙酰丙酸酯所用催化剂主要包括液体酸类(硫酸等)、金属盐类(硫酸盐、金属氯盐及磷酸盐等)和固体酸(磺化碳、金属氧化物等)。其中,金属盐因其价格低廉、容易获得的特点成为研究热点。目前,尚无硫酸盐催化制备乙酰丙酸和乙酰丙酸酯的相关文献综述报道,鉴于生物质催化转化技术的快速发展,作者主要概述了硫酸盐及金属氧化物催化制备乙酰丙酸和乙酰丙酸酯的研究现状及进展,并阐述了催化乙酰丙酸和乙酰丙酸酯的催化机理,以期为木质纤维生物质转化研究提供理论基础。

1 乙酰丙酸及乙酰丙酸酯的概述

1.1 结构和性质

乙酰丙酸具有羰基、羧基和 α -氢多官能团结构,乙酰丙酸酯具有羰基和酯基结构,如右图所示^[11]。因此,乙酰丙酸可以部分或完全溶于水和酮、乙醇、有机酸、醚、酯、苯酚等有机溶剂,而乙酰丙酸酯除乙酰丙酸甲酯外均不溶于水,易溶于乙醇、乙醚和氯仿等大多数有机溶剂。表 1 列出了乙酰丙酸与乙酰丙酸甲酯的物理性质^[12]。

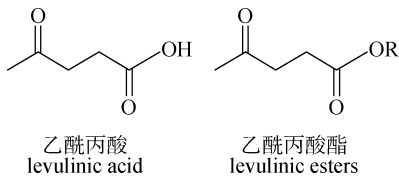


表 1 乙酰丙酸与乙酰丙酸甲酯的物理性质

Table 1 Physical properties of levulinic acid and methyl levulinate

化合物 chemical compound	相对分子质量 relative molecular weight	折射率 refractive index	密度/($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) density	熔点/ $^{\circ}\text{C}$ melting point	沸点/ $^{\circ}\text{C}$ boiling point
乙酰丙酸 levulinic acid	116.12	1.4796/20 $^{\circ}\text{C}$	1140/20 $^{\circ}\text{C}$	33 ~ 35	245 ~ 246
乙酰丙酸甲酯 methyl levulinate	130.14	1.422/20 $^{\circ}\text{C}$	1051/20 $^{\circ}\text{C}$	- 24	196

1.2 应用

乙酰丙酸的分子结构决定了其既可以作为酸,又可以作为酮,并可通过酯化、卤化、加氢、氧化脱氢、缩合反应来生产各种产品,主要应用领域包括:制药、香料、农业生产、轻工业及涂料生产等方面^[13-14]。乙酰丙酸的应用如图 1 所示。

在制药工业中,乙酰丙酸可用于生产乙酰丙酸钙和消炎药。乙酰丙酸钙是一种新的钙补充剂,既可以制成药丸、胶囊或注射剂^[15],又可以作为食物营养增强剂,增强骨骼形成和肌肉兴奋性^[16]。不仅如此,乙酰丙酸钙还可用于生产抗炎药^[17-18]及植物激素。乙酰丙酸的另一种重要衍生物 2-巯基-4-甲基-5-噻唑基乙酸,是第三代头孢菌素头孢地嗪钠的主要中间体^[19-23]。

在香料工业中,乙酰丙酸、乙酰丙酸酯和 γ -戊内酯被用作调味料和食品添加剂^[24]。乙酰丙酸乙酯具有新鲜果香、药香和甜香气,通常被用做茉莉花香精的原料。 γ -戊内酯则被广泛用做食用和烟草香料^[25]。

在农业生产中,乙酰丙酸合成的 2-甲基-3-吡啶乙酸和环己基乙酰丙酸酯则分别是农药中间体或植物产生的激素和驱虫剂^[26]。乙酰丙酸合成的 *D*-氨基乙酰丙酸(DALA)是一种具有高环境相容性、选择性和生物降解能力的新型光活化除草剂,对农作物和人类健康无害^[27-28]。这种化合物不仅可用于农业生产,还可用于医疗救治。DALA 作为卟啉、血红素和微生物 B12 的类似物,是血红素合成和新一代光动力药物的前身。在光照条件下,DALA 可以用于选择性杀死皮肤癌细胞,并于 1999 年 12 月被批准用于癌前皮肤治疗。

在轻工业中,含有乙酰丙酸等有机化合物的皮肤化妆品可抑制皮脂分泌,并具有杀菌和抗炎作用^[29-30]。乙酰丙酸等化合物的添加可以使洗发水、染发剂及发胶等产品质量得到提高,使用者头发柔软,易于梳理,更有光泽^[13,31]。乙酰丙酸还可用于制造水溶性树脂,应用于造纸工业中的滤纸生产。

在涂料生产中,二酚酸(DPA)是由乙酰丙酸和两种酚合成的一种广泛使用的新型高分子材料单体^[17],广泛用于制备聚合物和其他材料。其不仅可以用于制备热塑性材料、聚酯树脂、电子产品、芳香剂、涂料等,还可用作船用耐火材料和环保涂料^[32]。DPA还可以在制备环氧树脂、聚碳酸酯和其他聚合物材料中代替双酚A。随着乙酰丙酸生产成本的降低,DPA将逐渐取代双酚A。

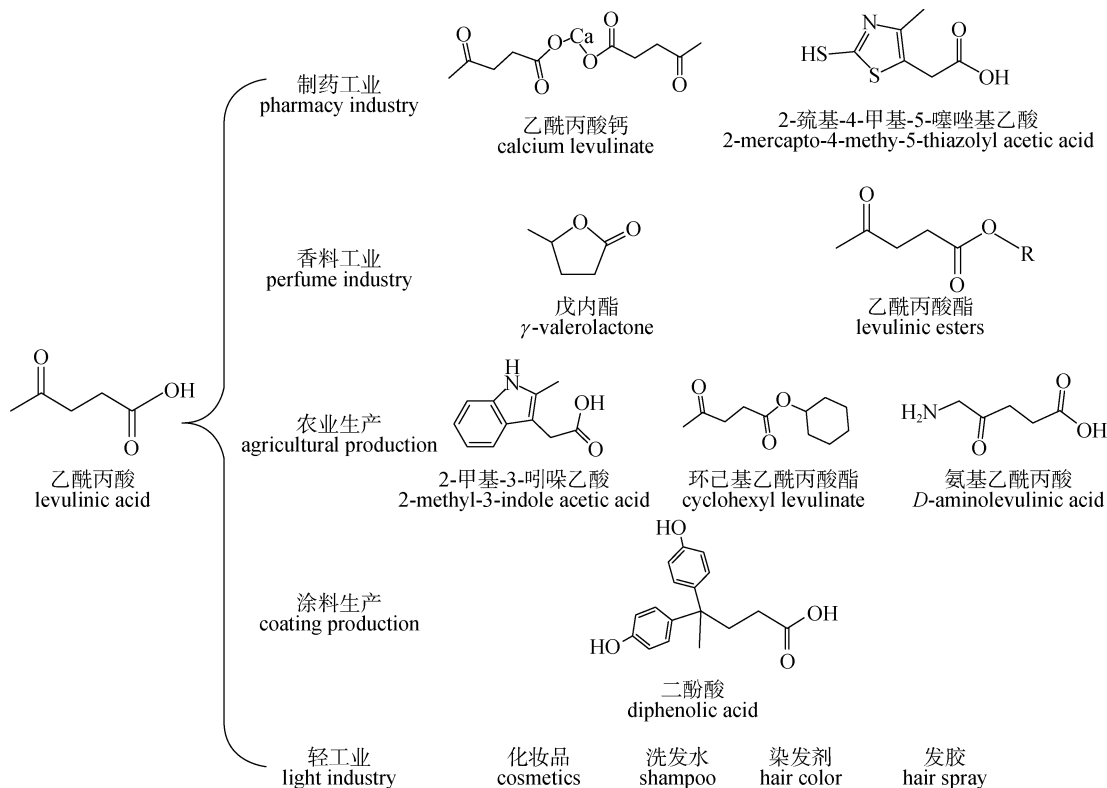


图1 乙酰丙酸的应用

Fig.1 Application of levulinic acid

2 硫酸盐催化乙酰丙酸和乙酰丙酸酯的合成

2.1 硫酸盐催化剂

2.1.1 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 金属盐中阴阳离子的适当组合在溶液中显示出极好的 Brønsted/Lewis 酸性,为生物质的转化提供了廉价、简单而有效的方法^[33-35]。近年来,关于制备乙酰丙酸和乙酰丙酸酯的研究报道中使用最广泛的硫酸盐催化剂是 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,相关的文献报道见表2。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 中的 Al^{3+} 可提供 Lewis 酸位,有助于糖苷键的断裂,使其发生还原、异构化和脱水反应。Huang 等^[33]在微波、180℃、40 min 的反应条件下,用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 作催化剂,将纤维素转化为乙酰丙酸甲酯(ML),并获得 70.6% 的得率,而纤维素常规油热转化实验中,发现需要更长的反应时间(720 min)才能获得 ML 最高得率(68.8%),结果表明: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 可以在油热条件下有效催化纤维素转化,但反应速率要低得多。以上实验均使用甲醇和水作溶剂,这种混合溶剂的优点是:水可以减少腐殖质/焦炭的形成并降低溶剂的消耗,同时可以通过反应性更高的中间体葡萄糖来改变反应路径,从而提高 ML 的得率。此外,微波热解是一种体积选择性的介电加热,可以极大地加快反应速度并减少反应所需的时间^[36]。最后, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 成功地回收利用,并以高催化效率应用于纤维素制备其它乙酰丙酸酯以及原料生物质的转化实验中。Huang 等^[33]微波加热相比于油浴更有利于乙酰丙酸甲酯的生成,从而减少反应所需的时间。当单独使用甲醇作溶剂时,在 180℃ 下 300 min 内才可达到 44.0% 的 ML 产率^[35]。溶剂体系中的水对目标产物的产率存在极大影响^[37-39]。当单独使用水作为溶剂时,以纤维素为原料,在 250℃ 下反应 120 min 可获得 18.4% 的乙酰

丙酸(LA)^[39];纯水体系中,无论是纤维素还是葡萄糖为反应底物,乙酰丙酸产率仅为5%^[40]。而当使用纯溶剂体系时,以甲醇或正丁醇作为溶剂,以小麦秸秆、纤维素为原料,乙酰丙酸甲酯(ML)和乙酰丙酸丁酯(BL)得率分别为10.2%^[41]和13.6%^[42]。由此表明,加热方式及醇水比例均对乙酰丙酸及乙酰丙酸酯存在一定影响。

表 2 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 催化制备乙酰丙酸和乙酰丙酸酯¹⁾

Table 2 Catalytic preparation of LA or levulinic esters with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ catalysts

溶剂 solvent	原料 substrate	时间/min time	温度/℃ temp.	产物(质量分数) product(mass fraction)	加热方式 heating mode	文献 ref.
甲醇/水 methanol/water	纤维素 cellulose	40	180	ML(70.6%)	微波加热 microwave	[33]
甲醇/水 methanol/water	纤维素 cellulose	720	180	ML(60.8%)	油浴 oil	[33]
甲醇/水 methanol/water	纤维素 cellulose	80	170	ML(68.4%)	微波 microwave	[33]
甲醇 methanol	葡萄糖 glucose	150	160	ML(64%)	油浴 oil	[35]
甲醇 methanol	葡萄糖 glucose	120	200	ML(54%)	油浴 oil	[35]
甲醇 methanol	果糖 fructose	150	160	ML(49%)	油浴 oil	[35]
甲醇 methanol	纤维素 cellulose	300	180	ML(44%)	油浴 oil	[35]
乙醇 ethanol	糠醇 furfural alcohol	5	150	ML(80.6%)	微波 microwave	[36]
正丁醇 <i>n</i> -butanol	果糖 fructose	120	200	BL(43.7%)	油浴 oil	[37]
水 water	木薯 cassava	360	200	LA(14.53%)	油浴 oil	[38]
乙醇/水 ethanol/water	木薯 cassava	360	200	EL(37.05%) LA(10.0%)*	油浴 oil	[38]
水 water	纤维素 cellulose	120	250	LA(18.4%)	油浴 oil	[39]
水 water	纤维素 cellulose	360	140	LA(5%)	油浴 oil	[40]
水 water	葡萄糖 glucose	160	140	LA(5.0%)	油浴 oil	[40]
甲醇 methanol	小麦秸秆 wheat straw	180	180	ML(10.2%)*	油浴 oil	[41]
正丁醇 <i>n</i> -butanol	纤维素 cellulose	120	200	BL(13.6%)	油浴 oil	[42]

1) ML:乙酰丙酸甲酯 methyl levulinate; BL:乙酰丙酸丁酯 butyl levulinate; EL:乙酸丙酸乙酯 ethyl levulinate; LA:乙酸丙酸 levulinic acid; *:摩尔分数,其他为质量分数 mole fraction, and the others are mass fractions;下同 the same as in the following

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 中的 Al^{3+} 不仅可以提供Lewis酸位点,还可以通过水解产生Brønsted酸位点(H^+),从而促进葡萄糖向MLE的转化得以顺利进行。在以葡萄糖为原料、甲醇为溶剂的反应体系中,160℃,150 min下ML产率为64%^[35]。该反应过程的优点是温度相对温和,能耗低,并且实验过程简单易操作,但缺点是反应时间相对较长,ML产率不高。200℃,120 min的条件下可得到54.0%的ML产率^[35]。由此可知,升温能够提高反应速率,但同时会降低目标产物产率。

若是反应以果糖为原料、甲醇为溶剂,在160℃、150 min的条件下可得到49.0%的ML产率。但相同温度和时间下,以葡萄糖为底物时ML产率达64%^[35]。这是因为果糖比葡萄糖更容易转化为MLE。当使用正丁醇作溶剂时,在200℃下反应120 min乙酰丙酸丁酯(BL)的产率为43.7%,高于纤维素为底料的产率^[42]。当以其他糖类或生物质作为反应原料时, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 仍具有良好的性能。在糠醇(FAL)醇解的反应中, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 显示出优异的催化活性,反应5 min即可获得80.6%的ML产率^[36]。令人意外的是,当以水为溶剂,以木薯为底物时,200℃下反应360 min可获得14.53%的LA产率;当以水和乙醇作为溶剂时,在200℃下反应360 min可获得10%的LA和37.05%的EL产率^[38]。

由此可以发现: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 在催化纤维素、糖类及其他生物质制备乙酰丙酸及酯时具有较高的催化活性,主要归结于 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水解形成Brønsted/Lewis酸实现乙酰丙酸及酯的定向制备;此外,醇水复合溶剂体系为纤维素、糖类及其他生物质高效转化及产物稳定性提供了有效的作用。

2.1.2 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 FeSO_4 近年来,许多文章报道了使用硫酸铁催化制备乙酰丙酸和乙酰丙酸酯的方法(表3)。例如在微波条件下利用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 将纤维素转化为乙酰丙酸甲酯(ML),该反应在甲醇和水的混合体系下,180℃反应40 min,ML产率为48.2%^[33]。 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 中的 Fe^{3+} 提供路易斯酸位点, Fe^{3+} 醇解产生Brønsted酸位点^[35]。当反应体系仅是水时, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 催化纤维素向乙酰丙酸转化,在

250 ℃ 的反应温度下,120 min 可收获 4.7% 的 LA^[39]。当反应体系仅是正丁醇时,在 209 ℃,180 min 的反应条件下,BL 的产率为 37.2%^[42]。Fe₂(SO₄)₃ 作为双功能催化剂可以有效地促进纤维素的醇解,从而获得更高的 BL 产率。因此,尝试使用 FeSO₄ 催化纤维素向乙酰丙酸的转化,并对比 Fe₂(SO₄)₃ 的催化性能,在相同的实验条件下,纤维素转化形成 LA 的得率不同,FeSO₄ 的催化性能比 Fe₂(SO₄)₃ 更好^[43]。在使用葡萄糖作为底物转化为 ML 的过程中,反应温度影响最大,较高的反应温度可以在一定范围内显著提高 ML 的得率并减少反应时间。

表 3 Fe₂(SO₄)₃ 与 FeSO₄ 催化制备乙酰丙酸/酯

Table 3 Catalytic preparation of LA or levulinic esters with Fe ₂ (SO ₄) ₃ or FeSO ₄ catalysts							
催化剂 catalyst	溶剂 solvent	原料 substrate	时间/min time	温度/℃ temp.	产物 product	加热方式 heating mode	文献 ref.
Fe ₂ (SO ₄) ₃	甲醇/水 methanol/water	纤维素 cellulose	40	180	ML(48.2%)	微波 microwave	[33]
Fe ₂ (SO ₄) ₃	水 water	纤维素 cellulose	30	200	LA(1.2 g/L)	油浴 oil	[43]
Fe ₂ (SO ₄) ₃	甲醇 methanol	葡萄糖 glucose	150	160	ML(5.0%)	油浴 oil	[35]
Fe ₂ (SO ₄) ₃	甲醇 methanol	葡萄糖 glucose	120	200	ML(43.0%)	油浴 oil	[35]
FeSO ₄	水 water	纤维素 cellulose	30	200	LA(0.1 g/L)	油浴 oil	[43]
Fe ₂ (SO ₄) ₃	乙醇 alcohol	糠醇 furfural alcohol	5	150	ML(31.4%)	微波 microwave	[36]
Fe ₂ (SO ₄) ₃	正丁醇 <i>n</i> -butanol	果糖 fructose	120	200	BL(59.2%)	油浴 oil	[37]
Fe ₂ (SO ₄) ₃	水 water	木薯 cassava	360	200	LA(1.22%)	油浴 oil	[38]
Fe ₂ (SO ₄) ₃	乙醇 ethanol	木薯 cassava	360	200	EL(9.28%) LA(4.01%)	油浴 oil	[38]
Fe ₂ (SO ₄) ₃	水 water	纤维素 cellulose	120	250	LA(4.7%)	油浴 oil	[39]
Fe ₂ (SO ₄) ₃	正丁醇 <i>n</i> -butanol	纤维素 cellulose	180	209	BL(37.2%)	油浴 oil	[42]

2.1.3 其他硫酸盐 CuSO₄ 和 ZnSO₄ 也是常见的硫酸盐催化剂,应用于催化制备乙酰丙酸及乙酰丙酸酯,结果如表 4 及表 5 所示。

表 4 CuSO₄ 催化制备乙酰丙酸及乙酰丙酸酯

Table 4 Catalytic preparation of LA or levulinic esters with CuSO ₄ catalysts						
溶剂 solvent	原料 substrate	时间/min time	温度/℃ temp.	产物 product	加热方式 heating mode	文献 ref.
甲醇/水 methanol/water	纤维素 cellulose	40	180	ML(4.4%)	微波 microwave	[33]
甲醇 methanol	葡萄糖 glucose	150	160	ML(12%)	油浴 oil	[34]
水 water	纤维素 cellulose	30	200	LA(3.2 g/L)	油浴 oil	[43]
水 water	葡萄糖 glucose	30	200	LA(5.0 g/L)	油浴 oil	[43]
正丁醇 <i>n</i> -butanol	果糖 fructose	120	200	BL(54.1%)	油浴 oil	[37]
甲醇 methanol	小麦秸秆 wheat straw	234	183	ML(20.1%)	油浴 oil	[44]
正丁醇 <i>n</i> -butanol	纤维素 cellulose	120	200	BL(29.1%)	油浴 oil	[42]

表 5 以 ZnSO₄ 为催化剂制备乙酰丙酸及乙酰丙酸酯

Table 5 Catalytic preparation of LA or levulinic esters with ZnSO ₄ catalysts						
溶剂 solvent	原料 substrate	时间/min time	温度/℃ temp.	产物 product	加热方式 heating mode	文献 ref.
甲醇/水 methanol/water	纤维素 cellulose	40	180	ML(4.4%) *	微波 microwave	[33]
甲醇 methanol	葡萄糖 glucose	150	160	ML(2.0%) *	油浴 oil	[34]
水 water	葡萄糖 glucose	30	200	LA(0.1 g/L)	油浴 oil	[43]
水 water	纤维素 cellulose	30	200	LA(0.3 g/L)	油浴 oil	[43]
乙醇 alcohol	糠醇 furfural alcohol	5	150	ML(9.7%)	微波 microwave	[36]
正丁醇 <i>n</i> -butanol	果糖 fructose	120	200	BL(14.3%) *	油浴 oil	[37]
水 water	木薯 cassava	360	200	LA(0.92%)	油浴 oil	[38]
乙醇 ethanol	木薯 cassava	360	200	EL(0.16%) LA(0.25%)	油浴 oil	[38]

由表 4 和表 5 看出,CuSO₄催化下的乙酰丙酸和乙酰丙酸酯的转化效果不理想^[44],而 ZnSO₄的催化效果更差^[45]。可能是因为由生物质合成 ML 的过程中,既需要 Brønsted 酸度,也需要由金属盐提供的路易斯酸度。而具有显著催化效果的这类金属盐,一般可由金属离子提供路易斯酸位点,并通过金属离子的水解/甲烷水解作用产生 Brønsted 酸位点^[37]。CuSO₄催化生成 BL 的效果良好,当以果糖为底物、正丁醇为溶剂时,在 200 ℃下反应 120 min,BL 的产率为 54.1%^[37]。对于锌盐来说,催化转化为 BL 的结果仍然不能令人满意,值得注意的是 ZnSO₄在甲醇溶液中的低溶解度,很可能是其在反应中反应性差的原因^[45]。对于其他硫酸盐(表 6),在相同的实验条件下,其催化性能均低于 Al₂(SO₄)₃和 Fe₂(SO₄)₃^[46]。

表 6 硫酸盐催化制备乙酰丙酸及乙酰丙酸酯

Table 6 Catalytic preparation of LA or levulinate esters with sulfate catalysts

催化剂 catalyst	溶剂 solvent	原料 substrate	时间/min time	温度/℃ temp.	产物 product	加热方式 heating mode	文献 ref.
CoSO ₄	离子液体 IL-1	纤维素 cellulose	300	150	LA(8%)	油浴 oil	[46]
CoSO ₄	甲醇 methanol	葡萄糖 glucose	150	160	ML(7.0%)	油浴 oil	[34]
CoSO ₄	水 water	纤维素 cellulose	30	200	LA(0.2 g/L)	油浴 oil	[44]
CoSO ₄	正丁醇 <i>n</i> -butanol	果糖 fructose	120	200	BL(21.9%)	油浴 oil	[37]
Co ₂ (SO ₄) ₃	离子液体 IL-1	纤维素 cellulose	300	150	LA(5%)	油浴 oil	[46]
SnSO ₄	甲醇/水 methanol/water	纤维素 cellulose	40	180	ML(10.0%)*	微波 microwave	[33]
SnSO ₄	甲醇 methanol	葡萄糖 glucose	150	160	ML(15%)	油浴 oil	[34]
SnSO ₄	乙醇 ethanol	糠醇 furfuralalcohol	5	150	ML(16.1%)	微波 microwave	[36]
NiSO ₄	乙醇 ethanol	木薯 cassava	360	200	EL(1.38%) LA(0.42%)	油浴 oil	[38]
NiSO ₄	甲醇 methanol	葡萄糖 glucose	150	160	ML(4.0%)	油浴 oil	[34]
NiSO ₄	水 water	纤维素 cellulose	30	200	LA(0.2 g/L)	油浴 oil	[43]
Cr ₂ (SO ₄) ₃	乙醇 alcohol	糠醇 furfural alcohol	5	150	ML(0.6%)	微波 microwave	[36]
Cr ₂ (SO ₄) ₃	甲醇/水 methanol/water	纤维素 cellulose	40	180	ML(0.0%)	微波 microwave	[33]
MgSO ₄	水 water	木薯 cassava	360	200	LA(0.86%)	油浴 oil	[38]
MgSO ₄	正丁醇 <i>n</i> -butanol	果糖 fructose	120	200	BL(4.6%)	油浴 oil	[37]
MgSO ₄	乙醇 ethanol	木薯 cassava	360	200	EL(0.42%) LA(0.41%)	油浴 oil	[38]
MnSO ₄	甲醇 methanol	葡萄糖 glucose	150	160	ML(0.0%)	油浴 oil	[34]
MnSO ₄	水 water	纤维素 cellulose	30	200	LA(0.1 g/L)	油浴 oil	[43]
K ₂ SO ₄	正丁醇 <i>n</i> -butanol	果糖 fructose	120	200	BL(3.2%)	油浴 oil	[37]
K ₂ SO ₄	甲醇 methanol	葡萄糖 glucose	120	200	ML(0.0%)	油浴 oil	[35]
Na ₂ SO ₄	甲醇 methanol	葡萄糖 glucose	120	200	ML(0.0%)	油浴 oil	[35]
Ti(SO ₄) ₂	正丁醇 <i>n</i> -butanol	果糖 fructose	120	200	BL(41.1%)	油浴 oil	[37]

2.2 硫酸盐/金属氧化物

硫酸盐/金属氧化物催化剂的优点是易于回收、活性高、易于活化,为固体酸催化剂的广泛应用提供了基础^[47-49]。表 7 列出了最新进展的主要数据,通过对比可以看出,在相同的实验条件下,硫酸盐/金属氧化物在甲醇体系下,催化果糖向 ML 转化的活性最高,反应对应的条件为 200 ℃,120 min,ML 最高产率为 59%^[48]。使用 ZrO₂-TiO₂二元氧化物的 SO₄²⁻/ZrO₂-TiO₂催化剂没有表现出比使用硫酸盐单一金属氧化物更好的催化活性^[49]。

2.3 催化机理研究

根据实验结果和相关文献^[9,29],研究者提出了一种硫酸铝催化纤维素转化为乙酰丙酸及乙酰丙酸酯的反应路径,如图 2 所示。当 Al₂(SO₄)₃在含水体系中时,Al³⁺与水分子配位后进一步水解形成路易斯酸位点与质子酸位点。首先,纤维素在水或者醇溶剂体系中通过 B 酸催化发生水解或醇解反应生成葡萄糖及烷基糖苷;紧接着,葡萄糖及烷基糖苷通过 L 酸催化生成果糖及烷基果糖苷;果糖及烷基果糖

苷进一步脱水生成 5-羟甲基糠醛及烷氧基甲基糠醛;由于水及醇类组分的存在,5-羟甲基糠醛及烷氧基甲基糠醛会进一步串联转化为乙酰丙酸及乙酰丙酸酯^[49]。

表 7 以硫酸盐/金属氧化物催化剂制备乙酰丙酸及乙酰丙酸酯

Table 7 Catalytic preparation of LA or levulinic esters with sulfate metaloxide catalysts

催化剂 catalyst	溶剂 solvent	原料 substrate	时间/min time	温度/℃ temp.	产物 product	文献 ref.
SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	甲醇 methanol	蔗糖 sucrose	120	200	ML(43%)	[47]
SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	甲醇 methanol	葡萄糖 glucose	120	200	ML(33%)	[48]
SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	甲醇 methanol	果糖 fructose	120	200	ML(59%)	[48]
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	乙醇 ethanol	葡萄糖 glucose	180	200	EL(30%)	[49]
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	乙醇 ethanol	葡萄糖 glucose	120	200	EL(24.5%)	[49]
SO ₄ ²⁻ /TiO ₂	乙醇 ethanol	葡萄糖 glucose	120	200	EL(26.0%)	[49]
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂ -TiO ₂	乙醇 ethanol	葡萄糖 glucose	120	200	EL(25.5%)	[49]

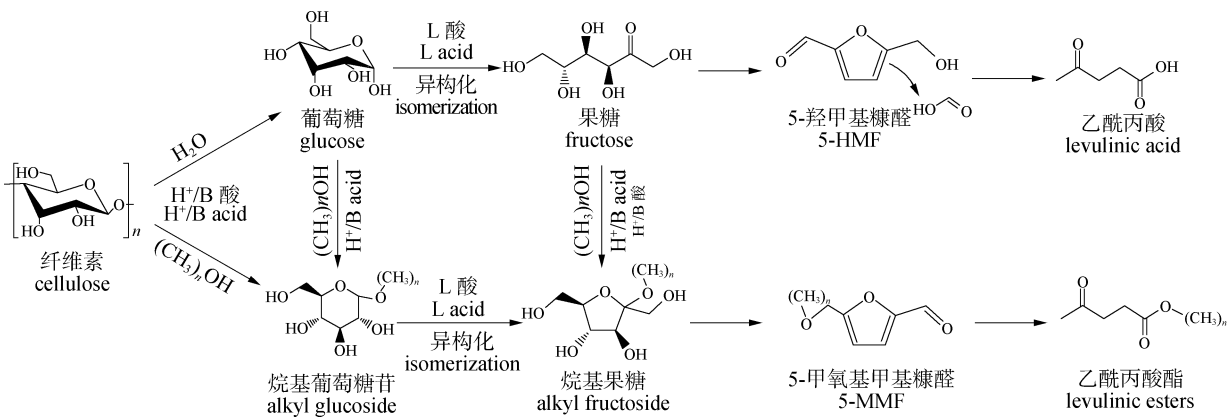


图 2 纤维素催化转化制备乙酰丙酸及酯反应路径

Fig. 2 Catalytic conversion of cellulose to LA and levulinic esters reaction path

总的来说,关于乙酰丙酸和乙酰丙酸酯的研究方法有很多,如使用高效的催化剂,使用其他生物质材料等。尽管纤维素是这些天然材料的主要成分,但是纤维素的溶解仍然是使用上述生物质材料的主要障碍。因此,探索新的反应系统以增加纤维素的溶解度和产物选择性,是未来必须解决的问题。其中,较高的反应物浓度和较好的乙酰丙酸/乙酰丙酸酯产率更是实现工业化的前提。

3 总结与展望

乙酰丙酸(LA)与乙酰丙酸酯是重要的平台化合物,可以转化为液体燃料及高值化学品等。本文从乙酰丙酸及乙酰丙酸酯结构性质、应用领域、催化剂及机理入手,主要综述了硫酸盐和硫酸盐/金属氧化物催化合成乙酰丙酸和乙酰丙酸酯的研究方法,根据研究现状提出以下结论和建议:1) 硫酸盐是一种具有高催化活性的绿色催化剂,易循环使用且价格低廉,在催化乙酰丙酸及乙酰丙酸酯生产过程中具有巨大的潜力;2) 当前木质纤维醇解反应过程工艺相对简单,且 Al₂(SO₄)₃和 Fe₂(SO₄)₃在催化醇解制备乙酰丙酸酯方面表现出优异的催化活性,相较于其他生产方法具有较大的应用潜力;3) 木质纤维生物质组成成分复杂,开展木质纤维直接转化制备乙酰丙酸及乙酰丙酸酯方面的研究,以及提高目标产物的产率和选择性的工作,从而实现工业生产的目标仍然是今后工作的重点。

参考文献:

[1] LEUNG D Y C, WU R, LEUNG R K H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification[J]. Applied Energy, 2010, 87 (4): 1083-1095.

[2] SAIKAT D, SUDIPTA D, BASUDEB S, et al. Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels[J].

- Catalysis Science & Technology, 2012, 2: 2025–2036.
- [3] CHANG C, CEN P L, MA X J. Levulinic acid production from wheat straw[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(7): 1448–1453.
- [4] DAIANE B B, MAGALE K D R, TIELE M R, et al. Cleaner production; Levulinic acid from rice husks[J]. Journal of Cleaner Production, 2013, 47: 96–101.
- [5] CHEN H Z, YU B, JIN S Y. Production of levulinic acid from steam exploded rice straw via solid superacid, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2$ “-” SiO_2 “-” Sm_2O_3 [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 3568–3570.
- [6] FANG Q, HANNA M A. Experimental studies for levulinic acid production from whole kernel grain sorghum[J]. Bioresource Technology, 2002, 81(3): 187–192.
- [7] KANG M, SEUNG W K, KIM J, et al. Optimization of levulinic acid production from *Gelidium amansii*[J]. Renewable Energy, 2013, 54: 173–179.
- [8] ANNA M R G, CLAUDIA A, ERIKA R, et al. From giant reed to levulinic acid and gamma-valerolactone; A high yield catalytic route to valeric biofuels[J]. Applied Energy, 2013, 102: 157–162.
- [9] 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.
- [10] JEAN-PAUL L, RICHARD P, PAUL M, et al. Valeric biofuels; A platform of cellulosic transportation fuels[J]. Angewandte Chemie, 2010, 122(26): 4479–4483.
- [11] SHEN J, WYMAN C E. Hydrochloric acid-catalyzed levulinic acid formation from cellulose; Data and kinetic model to maximize yields[J]. AIChE Journal, 2012, 58(1): 236–246.
- [12] 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.
- [13] HEM J, BRYUAN R M, JOE T, et al. Ethyl levulinate; A potential bio-based diluent for biodiesel which improves cold flow properties[J]. Biomass Bioenergy, 2011, 35: 3262–3266.
- [14] CHRISTENSEN E, WILLIAMS A, PAUL S, et al. Properties and performance of levulinate esters as diesel blend components[J]. Energy Fuels, 2011, 25(11): 5422–5428.
- [15] 薛宝祺, 王树起. 果糖酸钙的制备方法及应用 CN1304923[P]. 2001-07-25.
- [16] THOMAS J S, ADRIAAN R P H, WHEELER M C. Energy densification of levulinic acid by thermal deoxygenation[J]. Green Chemistry, 2010, 12: 1353–1356.
- [17] JOSEPH J B, MOENS L, ELLIOTT D C, et al. Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products[J]. Resources, Conservation & Recycling, 2000, 28(3): 227–239.
- [18] SEEHRA J S, JORDAN P M. 5-Aminolevulinic acid dehydratase; Alkylation of an essential thiol in the bovine-liver enzyme by active-site-directed reagents[J]. European Journal of Biochemistry, 1981, 113(3): 435–446.
- [19] ALEXANDER G Z, NATALYA E K, NIKOLAY V I, et al. Variation in the regioselectivity of levulinic acid bromination in ionic liquids[J]. Tetrahedron Letters, 2009, 51(3): 545–547.
- [20] MASCAL M, DUTTA S. Synthesis of the natural herbicide δ -aminolevulinic acid from cellulose-derived 5-(chloromethyl) furfural[J]. Green Chemistry, 2011, 13: 40–41.
- [21] GUO Y, LI K, YU X, et al. Mesoporous $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -silica composite; Efficient and reusable solid acid catalyst for the synthesis of diphenolic acid from levulinic acid[J]. Applied Catalysis B, Environmental, 2007, 81(3): 182–191.
- [22] LI K, HU J, LI W, et al. Design of mesostructured $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -silica materials with controllable ordered and disordered pore geometries and their application for the synthesis of diphenolic acid[J]. Journal of Materials Chemistry, 2009, 19: 8628–8638.
- [23] VAN DE VYVER S, GEBOERS J, HELSEN S, et al. Thiol-promoted catalytic synthesis of diphenolic acid with sulfonated hyperbranched poly(arylene oxindole)s[J]. Chemical Communications, 2012, 48: 3497–3499.
- [24] 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(5): 537–539.
- [25] 刘道君, 刘莹. γ -戊内酯合成新工艺的研究[J]. 香料香精化妆品, 1999(4): 1–4.
- [26] 常春, 马晓建, 岑沛霖. 新型绿色平台化合物乙酰丙酸的生产及应用研究进展[J]. 化工进展, 2005(4): 350–356.
- [27] 张一宾, 周焱. 5-氨基乙酰丙酸的植物生理活性[J]. 世界农药, 2000(3): 8–14.
- [28] 杨永祥, 王耀. 富万钾有钾肥对促进作物生长及提高作物产量和品质的效果[J]. 陕西农业科学, 1997, 2: 47–48.
- [29] BOZELL J J. Chemicals and Materials from Renewable Resources[M]. Washington, DC: American Chemical Society, 2001: 51–63.
- [30] ALEXANDRE D, NADINE E, FRANCK R. Synthesis and applications of alkyl levulinates[J]. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 2014, 2: 1338–1352.
- [31] DANIEL J H. An examination of biorefining processes, catalysts and challenges[J]. Catalysis Today, 2008, 145(1): 138–151.
- [32] 常春, 岑沛霖, 马晓建. 利用乙酰丙酸合成双酚酸的工艺研究[J]. 高校化学工程学报, 2007(1): 106–110.
- [33] HUANG Y B, YANG T, LIN Y T, et al. Facile and high-yield synthesis of methyl levulinate from cellulose[J]. Green Chemistry, 2018, 20:

1323-1334.

- [34] ZHOU L, ZOU H, NAN J, et al. Conversion of carbohydrate biomass to methyl levulinate with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, as a simple, cheap and efficient catalyst[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 50(18):13-16.
- [35] PENG L C, LI H, LIN L, et al. Effect of metal salts existence during the acid-catalyzed conversion of glucose in methanol medium[J]. *Catalysis Communications*, 2015, 59(59):10-13.
- [36] HUANG Y B, YANG T, ZHOU M C, et al. Microwave-assisted alcoholysis of furfural alcohol into alkyl levulinates catalyzed by metal salts[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(6):1516-1523.
- [37] AN R, XU G, CHANG C, et al. Efficient one-pot synthesis of *n*-butyl levulinate from carbohydrates catalyzed by $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(3):556-563.
- [38] TAN J, LIU Q, CHEN L, et al. Efficient production of ethyl levulinate from cassava over $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ catalyst in ethanol-water system[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(1):115-120.
- [39] EFREMOV A A, PERVYSHINA G G, KUZNETSOV N. Production of levulinic acid from wood raw material in the presence of sulfuric acid and its salts[J]. *Chemistry of Natural Compounds*, 1998, 34(2):182-185.
- [40] RASRENDRA C B, MAKERTIHARTHA I G B N, ADISASMITO S, et al. Green chemicals from *D*-glucose: Systematic studies on catalytic effects of inorganic salts on the chemo-selectivity and yield in aqueous solutions[J]. *Topics in Catalysis*, 2010, 53(15/16/17/18):1241-1247.
- [41] DENG L, ZHAO Y, LI J, et al. Conversion of levulinic acid and formic acid into γ -valerolactone over heterogeneous catalysts[J]. *ChemSusChem*, 2010, 3:1172-1175.
- [42] DENG L, CHANG C, AN R, et al. Metal sulfates-catalyzed butanolysis of cellulose: Butyl levulinate production and optimization[J]. *Cellulose*, 2017, 24(12):1-13.
- [43] CAO X, PENG X, SUN S, et al. Hydrothermal conversion of xylose, glucose, and cellulose under the catalysis of transition metal sulfates[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 118:44-51.
- [44] CHANG C, XU G Z, JIANG X X. Production of ethyl levulinate by direct conversion of wheat straw in ethanol media[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 121:93-99.
- [45] HUANG Y, YANG T, CAI B, et al. Highly efficient metal salt catalyst for the esterification of biomass derived levulinic acid under microwave irradiation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6:2106-2111.
- [46] TAO F, SONG H, CHOU L. Catalytic conversion of cellulose to chemicals in ionic liquid. [J]. *Carbohydrate Research*, 2011, 346(1):58-63.
- [47] FRANCK R, NADINE E. Cellulose reactivity in supercritical methanol in the presence of solid acid catalysts: Direct synthesis of methyl-levulinate[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(2):799-805.
- [48] PENG L, LIN L, LI H, et al. Conversion of carbohydrate biomass into levulinate esters using heterogeneous catalysts[J]. *Applied Energy*, 2011, 88(12):4590-4596.
- [49] PENG L, LIN L, ZHANG J, et al. Solid acid catalyzed glucose conversion to ethyl levulinate[J]. *Applied Catalysis A General*, 2011, 397(1):259-265.