

生物质能源化学品乙酰丙酸酯

赵文广, 朱婕, 施菁欣, 刘贤响*

湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081

摘要: 生物质能源是新兴的可再生能源, 是仅次于煤、石油、天然气的第四大能源。乙酰丙酸酯是从生物质资源中获得的高附加值产物, 是一类重要化工中间体与新能源化学品, 其应用领域十分广泛, 具有潜在的商业价值。本文介绍了乙酰丙酸酯的理化性质与用途, 以生物质资源为原料制备乙酰丙酸酯的三种合成方法及其反应机理。最后分析了乙酰丙酸酯目前生产与应用的不足, 并展望了乙酰丙酸酯未来开发和利用的发展趋势。

关键词: 生物质; 能源化学; 乙酰丙酸酯; 催化转化

中图分类号: G64; O6; TQ241.19

Biomass-Based Energy Chemical: Alkyl Levulinates

Wenguang Zhao, Jie Zhu, Jingxin Shi, Xianxiang Liu *

College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China.

Abstract: As the emerging renewable energy, biomass energy is the fourth largest energy next to coal, oil and natural gas. Alkyl levulinates are high value-added products obtained from biomass resources, which are an important class of chemical intermediates and new energy chemicals. The application of alkyl levulinates is very broad and has potential commercial value. This article introduces the physicochemical properties and uses of levulinates, together with three synthetic methods and reaction mechanism for preparing alkyl levulinates using biomass resources as raw materials. Finally, the deficiencies of alkyl levulinates production and application is analyzed, and the development trend of the future development and utilization of alkyl levulinates is provided.

Key Words: Biomass; Energy chemistry; Alkyl levulinates; Catalytic conversion

随着经济社会的不断发展, 石油等不可再生资源的过度开发和相关的环境污染日益加剧。因此, 开发环境友好的可再生资源, 减少对石油的依赖成为了一个迫在眉睫的问题。生物质来源广泛、廉价易得, 可以用来生产精细化学品和生物液体燃料, 被认为是最具潜力的可持续再生资源之一^[1]。乙酰丙酸是从生物质资源中得到的最有前途的平台分子之一, 可以进一步被利用合成多种重要的工业化学品^[2]。其中, 酸催化乙酰丙酸与醇的酯化反应, 可得到具有高附加值的乙酰丙酸酯类化合物, 近年来受到了科学家们的广泛关注。乙酰丙酸酯含有羰基和酯基两个重要的官能团, 并能异构成烯醇结构, 能参与取代、水解、加成、缩合、氧化还原等多种反应, 衍生众多有工业价值的化学品, 在农药、食品、橡胶、医药、涂料以及运输^[3,4]等行业中都有重要应用。此外, 乙酰丙酸酯可作为石化柴油和生物柴油等运输混合燃料, 能有效改善燃烧清洁度^[5]。化学催化合成乙酰丙酸酯类化合物

收稿: 2020-04-10; 录用: 2020-05-12; 网络发表: 2020-05-29

*通讯作者, Email: lxx@hnnu.edu.cn

基金资助: 湖南省普通高等学校教学改革研究项目(湘教通[2018]436 号); 国家人才培养模式创新实验区建设资助项目(教高函[2009]27 号); 国家级大学生创新创业训练计划项目(S202010542033); 湖南省大学生创新创业训练计划项目(S202010542062)

已成为生物质资源研究的热点之一。

1 乙酰丙酸酯的结构与命名

乙酰丙酸酯(alkyl levulinate或levulinate esters), 是从生物质资源中得到的具有高附加值的平台化合物之一, 其结构通式如图1所示。

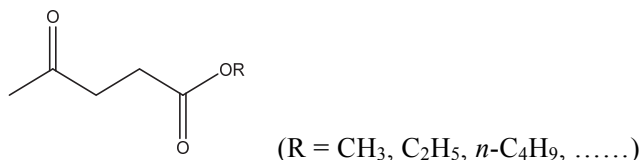


图1 乙酰丙酸酯的结构通式

乙酰丙酸酯又可称为戊酮酸酯、乙酰基丙酮酸酯、4-氧代戊酸酯或4-酮基戊酸酯。乙酰丙酸酯的命名与酯类化合物相似, 是根据形成它的酸和醇(酚)来命名的, 根据取代基的不同, 可命名为乙酰丙酸某酯。例如乙酰丙酸甲酯CH₃COCH₂CH₂COOCH₃、乙酰丙酸乙酯CH₃COCH₂CH₂COOC₂H₅和乙酰丙酸丁酯CH₃COCH₂CH₂COOC₄H₉。

2 乙酰丙酸酯的物理性质

常见的乙酰丙酸酯主要包括乙酰丙酸甲酯、乙酰丙酸乙酯和乙酰丙酸丁酯等短链脂肪酸酯化合物, 一般为无色液体或淡黄色液体, 沸点较高, 具有芳香性气味, 易溶于醇类、乙醚、氯仿等大多数有机溶剂, 其相关物理性质见表1。乙酰丙酸酯的沸点变化规律与烃类化合物一致, 即随碳原子个数增加而升高; 碳原子个数相同时, 支链越多, 沸点越低。

表1 几种常见乙酰丙酸酯的物理性质

乙酰丙酸酯	分子式	分子量	密度/(g·mL ⁻¹ , at 25 °C)	熔点/°C	沸点/°C	折光率(at 20 °C)	闪点/°C
乙酰丙酸甲酯	C ₆ H ₁₀ O ₃	130.14	1.051	-24	196	1.422	72
乙酰丙酸乙酯	C ₇ H ₁₂ O ₃	144.17	1.016	-33	206	1.422	90
乙酰丙酸丙酯	C ₈ H ₁₄ O ₃	158.19	0.981	N/A	218	1.421	88
乙酰丙酸异丙酯	C ₈ H ₁₄ O ₃	158.19	0.984	N/A	209	1.442	N/A
乙酰丙酸正丁酯	C ₉ H ₁₆ O ₃	172.22	0.974	N/A	238	1.427	197
乙酰丙酸异丁酯	C ₉ H ₁₆ O ₃	172.22	0.967	N/A	228	1.425	N/A

3 乙酰丙酸酯的化学性质

乙酰丙酸酯具有酯基与羰基两个重要的官能团, 羰基的碳-氧双键具有强极性, 导致在碳原子上形成正电荷中心, 当羰基发生反应时, 碳原子的亲电中心起着决定性的作用。此外羰基还能异构成烯醇结构, 所以乙酰丙酸酯可以发生氧化、水解、缩合、加成和酯交换等化学反应, 衍生出多种具有工业价值的化学品, 如γ-戊内酯、α-当归内酯、戊酸酯、吡咯烷酮、3-甲基四氢呋喃、双酚酯、乙酰丙酸乙烯等^[6]。

4 乙酰丙酸酯的工业来源与用途

乙酰丙酸酯的合成主要有乙酰丙酸酯化法、糠醇醇解法和生物质直接醇解法。前两种方法制备乙酰丙酸酯具有产物纯度高、副反应少等优势, 但由于原料成本高, 产物分离困难, 限制了该途径的大规模应用。目前工业上生产乙酰丙酸酯主要是利用纤维素等生物质资源直接醇解得到, 该方法具有工艺流程简单、成本低廉等优势, 并且符合绿色化学理念。

目前, 乙酰丙酸酯最受关注的用途是作为石化柴油和生物柴油等运输混合燃料。研究表明, 乙酰丙酸酯具有良好的辛烷值、润滑性和闪点稳定性, 可以规避在汽油中使用芳香族化合物和甲基叔丁基醚等有害物质, 具有革新传统炼油和石化行业的潜力^[7]。此外, 乙酰丙酸酯在其他领域也有重要应用, 例如用作生物润滑剂、矿物油的精制、聚合物前体、泡沫材料、树脂前体、绿色溶剂、增塑剂、食品调味剂、涂料成分、药物、化妆品、去污剂、聚碳酸酯和除草剂合成的基础材料等^[8-11]。作为平台化合物, 乙酰丙酸酯可以用于制备各种各样的精细化工中间体(图2)。因此, 乙酰丙酸酯的开发和利用具有巨大的商业价值。

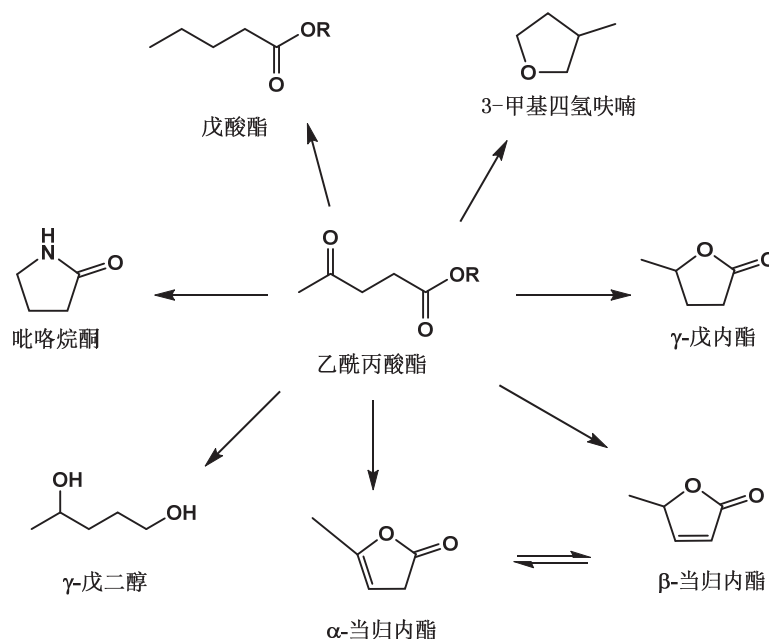


图2 由乙酰丙酸酯制备各种其他化学品

5 乙酰丙酸酯的制备方法

5.1 乙酰丙酸酯化法

乙酰丙酸在酸催化剂作用下可与醇发生酯化反应, 生成各类乙酰丙酸酯(图3)。反应一般在较低温度(60–120 °C)下即可进行, 且具有较高的选择性。在较早的研究中, 乙酰丙酸的酯化主要使用无机酸(H_2SO_4 、 HCl 、对甲苯磺酸)催化, 尽管产率较高, 但存在回收分离、环境污染等问题。近年来, 绿色高效且易回收的固体酸催化剂(杂多酸、硫酸化金属氧化物、磺化钛纳米管、沸石分子筛、树脂等)^[12-17]被广泛应用于乙酰丙酸的酯化。

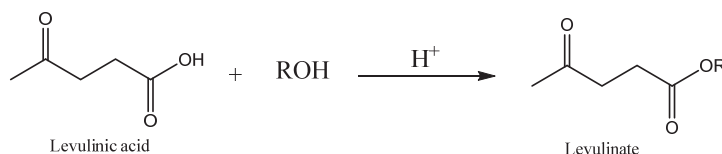


图3 乙酰丙酸酯化路径

随着醇碳原子数的增加, 乙酰丙酸酯的产率逐步降低, 这说明乙酰丙酸的酯化反应具有位阻效应。此观点也可以通过Zhou等^[17]提出的乙酰丙酸与正丁醇酯化反应的机理证实, 如图4所示。首先乙酰丙酸的羰基结构异构化成烯醇形式, 进行分子内酯化得到 α -当归内酯, 然后在酸催化的作用下, 与正丁醇亲电加成获得中间体(假)乙酰丙酸正丁酯。随后(假)乙酰丙酸正丁酯的质子化反过来又促进了酯

基的亲核加成,最后进行开环,生成乙酰丙酸正丁酯。显然,体积更小的醇更容易进攻 α -当归内酯与(假)乙酰丙酸正丁酯。此外,在不同类型催化剂的作用下,科研人员对于乙酰丙酸酯化的机理持有不同的观点^[11]。

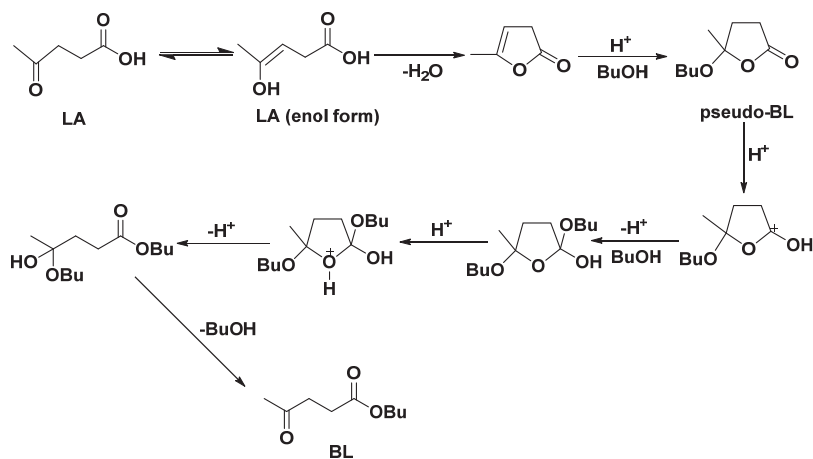


图4 乙酰丙酸与正丁醇的酯化反应机理^[17]

5.2 糠醇醇解法

糠醇在酸性催化剂作用下经过水解、开环和重排等步骤,可以生成乙酰丙酸酯。该转化的条件与乙酰丙酸酯化所用条件相似,通常也有较高选择性。近年来,新型固体酸催化剂(离子交换树脂、有机硅纳米管、金属盐、金属氧化物和沸石等)^[18-24]在糠醇醇解反应中表现出了高效的催化活性与稳定性。其反应途径如图5所示。

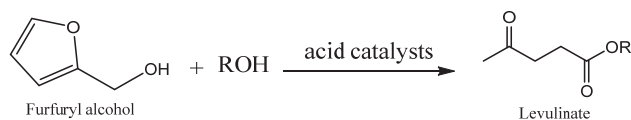


图5 糠醇醇解路径

目前糠醇醇解的机理一般普遍认为是糠醇脱水形成 α -当归内酯,而后者又容易受到醇的攻击而形成乙酰丙酸烷基酯(图6)。首先糠醇在酸性条件下,与醇反应生成2-烷氧基呋喃,随后进行1,4加成得到中间体A。中间体A的去质子化与烷基醇的离去生成了1,3-二烯B,后者质子化得到环外氧鎓C,通过电子对转移,环氧鎓化合物转化为环外氧鎓D,其被水进攻开环形成化合物E,然后异构化形成产物乙酰丙酸酯。

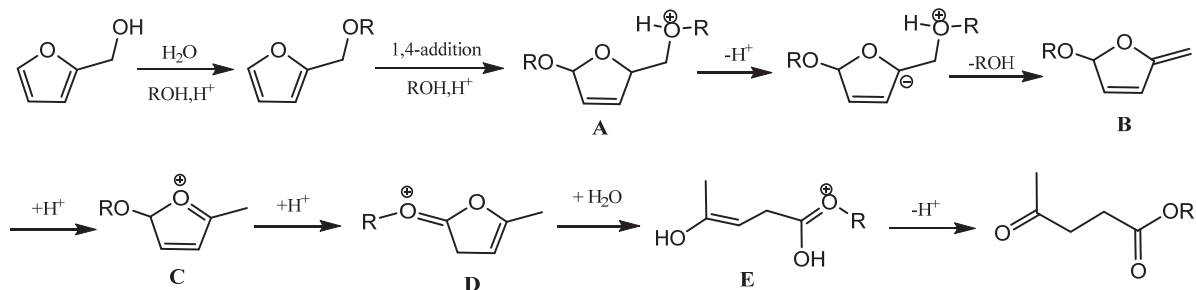


图6 糠醇醇解机理^[23,24]

5.3 生物质直接醇解法

生物质直接醇解法是指以纤维素或己糖类碳水化合物为原料,在酸性条件下,醇解生成乙酰丙

酸酯。反应条件较为苛刻(高温、高压),且选择性很低。关于催化体系,液体酸(硫酸、对甲苯磺酸、离子液体等)研究的较多,近年来固体酸(杂多酸、磺酸树脂、金属磷酸盐、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 等)也得到了广泛的研究^[25-29]。

纤维素醇解生成乙酰丙酸酯的过程是一个复杂、连续的多步串联反应,一般认为的反应机理如图7所示。在酸性条件下,纤维素首先水解生成葡萄糖,后者在醇介质中可脱水生成烷基葡萄糖苷。烷基葡萄糖苷可以异构成烷基果糖苷,然后在酸催化作用下脱水生成5-烷氧基甲基糠醛。最后5-烷氧基甲基糠醛进一步水解生成乙酰丙酸酯。

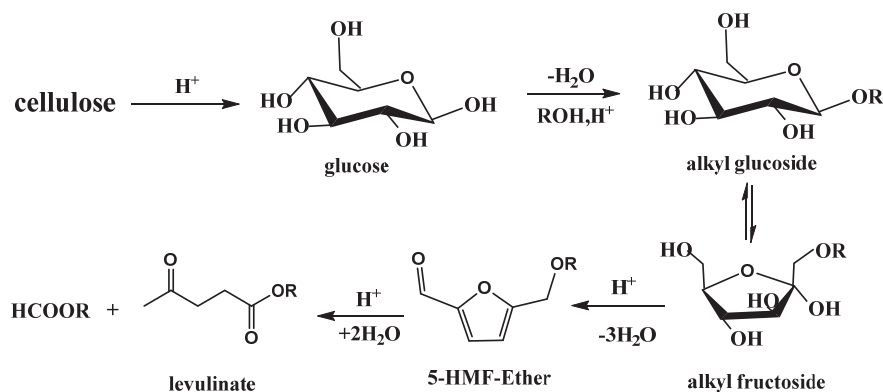


图7 纤维素物质直接醇解的反应机理^[28,29]

6 结语

随着石油等不可再生资源的消耗,生物质等可再生资源的综合利用具有良好的发展前景和极大的应用价值。乙酰丙酸酯作为从生物质资源中得到的一种平台化合物,在食品、医药、能源和燃料领域中体现了其巨大的潜在经济价值。同时,为应对全球气候变暖和气候污染问题,乙酰丙酸酯有助于开发出新型的清洁混合燃料。近年来已经研究出多种乙酰丙酸酯的合成路径,但目前的合成分离成本较高,主要体现在催化剂成本高、催化产率低、产物不易分离等问题。今后研究的主要方向是寻找环境友好、成本低、符合绿色化学理念的催化剂,以减少副产物的生成,使产物易分离,并且进一步提高生产率和选择性以实现工业生产的目。高效绿色的催化合成乙酰丙酸酯和从实验室规模发展到工业大规模仍是目前研究的重点与难点。相信随着研究的不断深入与发展,生产乙酰丙酸酯的技术将取得进步和突破,给人类社会带来福音。

参 考 文 献

- [1] Gaurav, N.; Sivasankari, S.; Kiran, G. S.; Ninawe, A.; Selvin, J. *Sustain. Energy. Rev.* **2017**, *73*, 205.
- [2] Mika, L. T.; Cséfalvay, E. Á. *Németh. Chem. Rev.* **2018**, *118*, 505.
- [3] Chatterjee, C.; Pong, F.; Sen, A. *Green Chem.* **2015**, *17*, 40.
- [4] Cara, P. D.; Ciriminna, R.; Shiju, N. R.; Rothenberg, G.; Pagliaro, M. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 835.
- [5] Unlu, D.; Boz, N.; Ilgen, O.; Hilmioglu, N. *Open Chem.* **2018**, *16*, 647.
- [6] Zhou, H. C.; Song, J. L.; Fan, H. L.; Zhang, B. B.; Yang, Y. Y.; Hu, J. Y.; Zhu, Q. G.; Han, B. X. *Green Chem.* **2014**, *16*, 3870.
- [7] Shrivastav, G.; Khan, T. S.; Agarwal, M.; Haider, M. A. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 7118.
- [8] Mukherjee, A.; Dumont, M. J.; Raghavan, V. *Biomass Bioenergy* **2015**, *72*, 143.
- [9] Deemolis, A.; Essayem, N.; Rataboul, F. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 1338.
- [10] Lomba, L.; Giner, B.; Bandres, I.; Lafuente, C.; Pino, M. R. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2062.

- [11] Badgujar, K. C.; Badgujar, V. C.; Bhanage, B. M. *Fuel Process. Technol.* **2020**, 197, 106213.
- [12] Morawala, D. H.; Dalai, A. K.; Maheria, K. C. *Catal. Lett.* **2019**, 150, 1049.
- [13] Chermahini, A. N.; Nazeri, M. *Fuel Process. Technol.* **2017**, 167, 442.
- [14] Gao, J.; Kong, W.; Zhou, L.; He, Y.; Ma, L.; Wang, Y.; Yin, L. Y.; Jiang, Y. J. *Chem. Eng. J.* **2017**, 309, 70.
- [15] Iborra, M.; Tejero, J.; Fité, C.; Ramirez, E.; Cunill, F. *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, 78, 222.
- [16] Tian, Y.; Zhang, R. Q.; Zhao, W. G.; Wen S.; Xiang Y.P.; Liu X. X. *Catal. Lett.* **2020**, 150. doi: 10.1007/s10562-020-03253-5
- [17] Zhou, S. L.; Jiang, D. B.; Liu, X. X.; Chen, Y. P.; Yin, D. L. *RSC Adv.* **2018**, 8, 3657.
- [18] Peng, L. C.; Gao, X. Y.; Chen, K. L. *Fuel* **2015**, 160, 123.
- [19] Huang, Y. B.; Yang, T.; Zhou, M. C.; Pan, H.; Fu, Y. *Green Chem.* **2016**, 18, 1516.
- [20] Enumula, S. S.; Koppadi, K. S.; Gurram, V. R. B.; Burri, D. R.; Kamaraju, S. R. R. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, 1, 644.
- [21] Tiwari, M. S.; Gawade, A. B.; Yadav, G. D. *Green Chem.* **2017**, 19, 963.
- [22] Ren, D.; Fu, J.; Li, L.; Liu, Y. J.; Jin, F. M.; Huo, Z. B. *RSC Adv.* **2016**, 6, 22174.
- [23] Maldonado, G. M. G.; Assary, R. S.; Dumesic, J. A.; Curtiss, L. A. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 8990.
- [24] Zhang, Z. H.; Dong, K.; Zhao, Z. B. *ChemSusChem* **2011**, 4, 112.
- [25] Huang, Y. B.; Yang, T.; Lin, Y. T.; Zhu, Y. Z.; Li, L. C.; Pan, H. *Green Chem.* **2018**, 20, 1323.
- [26] Zhou, L. P.; Zou, H. J.; Nan, J. X.; Wu, L.; Yang, X. M.; Su, Y. L.; Lu, T. L.; Xu, J. *Catal. Commun.* **2014**, 50, 13.
- [27] Chen, X. L.; Zhang, X. Y.; Hou, T.; Han, L. J.; Xiao, W. H. *J. Energy Chem.* **2018**, 27, 552.
- [28] Hu, X.; Li, C. Z. *Green Chem.* **2011**, 13, 1676.
- [29] Ding, D. Q.; Xi, J. X.; Wang, J. J.; Liu, X. H.; Lu, G. Z.; Wang, Y. Q. *Green Chem.* **2015**, 17, 4037.