

水热条件下酸催化氧化木质纤维生物质制取乙酸

李江^a 黄耀兵^b 郭庆祥^a 傅尧^{*,a}

(^a 中国科学技术大学 化学系 安徽省合肥市生物质洁净能源实验室 合肥 230026)

(^b 南京林业大学 化学工程学院 南京 210037)

摘要 木质纤维基生物质是一类新的能够生产液体燃料和化学品的可再生资源. 本文研究了木质纤维生物质在水热条件下, 以少量无机酸作为酸催化剂, 氧气作为氧化剂(2.0 MPa), 经过“一锅两步法”转化成乙酸的反应. 以玉米秸秆作为反应原料时, 最高可以获得 21.3 wt% 的乙酸, 占据整个液体产物质量比例的 84.6% (选择性). 同时, 将反应推广到玉米芯, 甘蔗渣, 竹子, 杨木和松木等多种生物质原料的转化, 同样取得了较高的乙酸产率. 最后, 我们对木质纤维生物质转化到乙酸的反应过程进行了研究. 研究表明木质纤维生物质中的碳水化合物六碳糖是乙酸的主要来源, 六碳糖经过脱水和水解生成乙酰丙酸中间体, 乙酰丙酸在氧化条件下断裂 C—C 键生成乙酸.

关键词 木质纤维生物质; 乙酸; 乙酰丙酸; 氧气; 氧化反应

Production of Acetic Acid from Lignocellulosic Biomass in the Presence of Mineral Acid and Oxygen under Hydrothermal Condition

Li, Jiang^a Huang, Yaobing^b Guo, Qingxiang^a Fu, Yao^{*,a}

(^a Anhui Province Key Laboratory of Biomass Clean Energy, Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(^b College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037)

Abstract Nowadays, lignocellulosic biomass is considered as renewable source for the substitute of traditional fossil energy resources. The production of biofuel intermediates such as 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), levulinic acid and γ -valerolactone (GVL), and commercially interesting compounds such as lactic acid and ethylene glycol from biomass has become an important issue for world-wide researchers. In this work, we focused on the conversion of lignocellulosic biomass into acetic acid through a “one-pot two-step” method over inorganic acids in aqueous media. The first step was the hydrolysis of the raw biomass with sulfuric acid at 190 °C, 1.0 MPa N₂ for 1 h. After that, the reaction was changed to 2.0 MPa O₂ and allowed to react for another 9 h. HPLC analysis of the result mixture showed that mass yield of acetic acid from corn stover was up to 21.3%, and the selectivity of acetic acid was as high as 84.6% of the total liquid products. Besides, the other lignocellulosic biomass feedstocks such as corn cob, bagasse, bamboo, poplar and pine were also successfully converted into acetic acid in good yields under the optimized reaction condition. In addition, the stability of the catalyst acid was examined, and the recovery of the catalyst acid is about 95%. Thus, to achieve the reuse of the catalyst acid, the addition of extra 10% catalyst acid after each catalytic cycle was needed. Finally, the reaction pathway was explored by using the components of the lignocellulosic biomass feedstocks as the starting materials (sugars *etc.*). The results showed that the carbohydrates especially hexoses were the main source of acetic acid. It was dehydrated and hydrolyzed into the intermediate levulinic acid, which was then oxidized into acetic acid by C—C bond oxidative cleavage. The current method provided a new access to the bulk acetic acid from sustainable raw biomass.

Keywords lignocellulosic biomass; acetic acid; levulinic acid; oxygen; oxidation

1 引言

乙酸是一种重要的工业大宗化学品, 每年全球产量高达 650 多万吨, 可用于生产聚合物单体醋酸乙烯酯, 溶剂乙酸乙酯以及醋酸纤维素等多种重要化工产品^[1].

目前, 工业制备乙酸的方法主要包括甲醇羰基化, 乙醛氧化、乙烯直接氧化和烃类化合物的氧化^[2]. 然而, 这些过程主要基于不可再生的化石资源. 因此, 如何从可再生资源出发制备乙酸是未来乙酸工业生产中一个具有挑战性的问题.

* E-mail: fuyao@ustc.edu.cn

Received August 8, 2014; published November 3, 2014.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Basic Research Program of China (2012CB215305, 2013CB228103), the National Natural Science Foundation of China (21325208, 21361140372, 21172209), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (WK2060190025), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20123402130008), Chinese Academy of Sciences (KJCX2-EW-J02) and Fok Ying Tung Education Foundation.

项目受 973 计划(2012CB215305, 2013CB228103), 自然科学基金(21325208, 21361140372, 21172209), 中央高校基本科研业务费专项资金(WK2060190025), 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20123402130008), 中国科学院(KJCX2-EW-J02)和霍英东教育基金资助.

自然界中广泛存在的可再生的木质纤维生物质已被证明是一种可替代化石能源生产燃料和化学品的新原料^[3-5]。一些重要的化学品,如乳酸,乙二醇和5-羟甲基糠醛(5-HMF),已经可以通过化学转化的方法由生物质生产制备^[6-8]。然而,由木质纤维生物质高效地转化为乙酸(AA)依然比较困难。虽然木质纤维生物质中的半纤维素成分普遍含有乙酰基,直接水解生物质即可得到乙酸,但是通过这种水解过程得到的乙酸产率低于5 wt%^[9]。目前,从木质纤维生物质生产乙酸的方法主要包括水热氧化法和热解法。水热氧化法需要使用H₂O₂作为反应的氧化剂,且反应温度和反应压力都很高(300 °C, 17 MPa),乙酸的质量收率最高为21.7 wt%^[10,11]。近期,金放鸣课题组报道了利用过氧化氢为氧化剂,由葡萄糖和果糖等生物质基糖类制备乙酸的过程,乙酸的产率可达26 wt%^[12]。而利用热解法由生物质制备乙酸也存在操作温度高(>500 °C)和乙酸产率低(4%)等问题^[13]。为了发展更多温和的体系实现生物质原料到乙酸的高效转化,我们发展了一种在较温和的反应条件下转化多种木质纤维生物质生产乙酸的方法(图1)。所研究的木质纤维生物质包括:玉米秆,玉米芯,甘蔗渣,竹子,松木和杨木。反应采用“一锅两步”法,以硫酸作为催化剂,氧气作为氧化剂。在190 °C, 2 MPa O₂反应条件下,这些原料被成功地转化到乙酸。其中,当玉米秸秆为反应原料时,乙酸的质量产率高达21.3 wt%。该方法在相对温和的操作条件下,实现了多种廉价的生物质原料到乙酸的转化,为生物质到乙酸的转化提供了一条新的温和的反应途径。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的优化

实验首先以未经任何预处理的玉米秸秆为反应原料研究生物质转化到乙酸过程的最优条件(表1)。不加

入酸催化剂时,在190 °C, 2 MPa的氧气条件下,反应结束后有8.0 wt%甲酸(FA)和7.0 wt%的乙酸生成(表1, Entry 1)。两种酸的产率随着硫酸加入量的增加而增加(表1, Entries 2~4)。在氧气通入反应釜前,先将反应物在1 MPa的氮气压力下反应1 h,乙酸的产率(表1, Entries 5~8)会大幅提高。其中当酸浓度为1.0 mmol/L时,乙酸最高产率可达21.3 wt%,而甲酸的产率只有3.2 wt%(表1, Entry 7)。反应溶液的HPLC谱图中(Figure S9)证明溶液中除了甲酸和乙酸外,还有少量的乙酰丙酸,乙酸在整个液体产物中的选择性最高可达84.6%。降低氧气压力会导致乙酸产率的下降(表1, Entry 9)。而提高氧气压力对于乙酸产率几乎没有影响,因此反应的最优氧气压力定为2.0 MPa。使用盐酸作为酸催化剂时,乙酸的产率略有提高(表1, Entry 9)。相比于硫酸,盐酸的价格高且对于设备的腐蚀性更强,不利于在实际工业生产过程中进行运用,因此我们最终选择硫酸作为这条工艺

表1 通过硫酸和氧气的使用实现玉米秆转化到乙酸的过程^a

Table 1 Conversion of corn stover to acetic acid with the addition of sulfuric acid and oxygen

Entry	Acid/(mol·L ⁻¹)	t _{N₂} /h	t _{O₂} /h	FA yield/wt%	AA yield/wt%
1	0	—	9	8.0	7.0
2	0.5	—	9	6.2	8.0
3	1.0	—	9	8.3	8.7
4	1.5	—	9	10.3	9.1
5	0	1	9	4.9	6.0
6	0.5	1	9	3.2	15.0
7	1.0	1	9	3.2	21.3
8	1.5	1	9	5.1	19.3
9 ^b	1.0	1	9	7.9	6.5
10 ^c	1.0	1	9	3.9	22.3
11 ^d	1.0	1	9	4.1	20.0

^a Reaction condition: corn stover (7 g), sulfuric acid solution (70 mL), 190 °C. The pressure of nitrogen was 1 MPa, and the pressure of oxygen was 2.0 MPa.

^b At 1 MPa oxygen pressure. ^c Use hydrochloric acid. ^d corn stover (50 g) and sulfuric acid solution (500 mL).

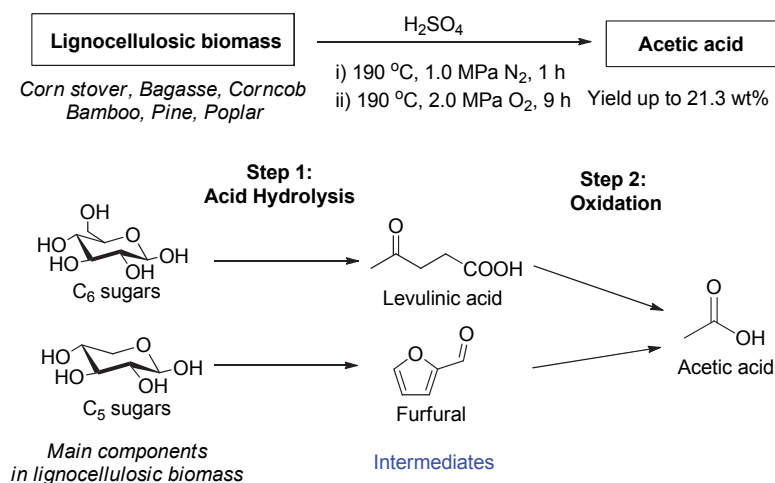


图1 “一锅两步法”转化木质纤维生物质到乙酸的反应路径

Figure 1 Reaction pathway for “one-pot, two-step” conversion of lignocellulosic biomass to acetic acid

的酸催化剂. 最后, 我们进行了放大生产的探索, 将反应原料用量提高到 50 g, 反应仍然能够取得一个很好的产率(20 wt%) (表 1, Entry 11).

2.2 其他生物质原料的转化

优化好的反应体系还被拓展应用到多种生物质原料到乙酸的转化过程中(图 2). 图中的结果表明多种生物质原料均可有效地转化得到乙酸. 杨木得到了与玉米秆类似的乙酸产率(21.3 wt%), 而其他生物质原料的乙酸产率约为 15%~20%. 此外, 反应过程中固态和气态产物的结果列于图 2 的下图中. 气体产物主要是 CO 和 CO₂, 而不同生物质原料产生的固体残渣的质量产率都近似相同(约 30 wt%).

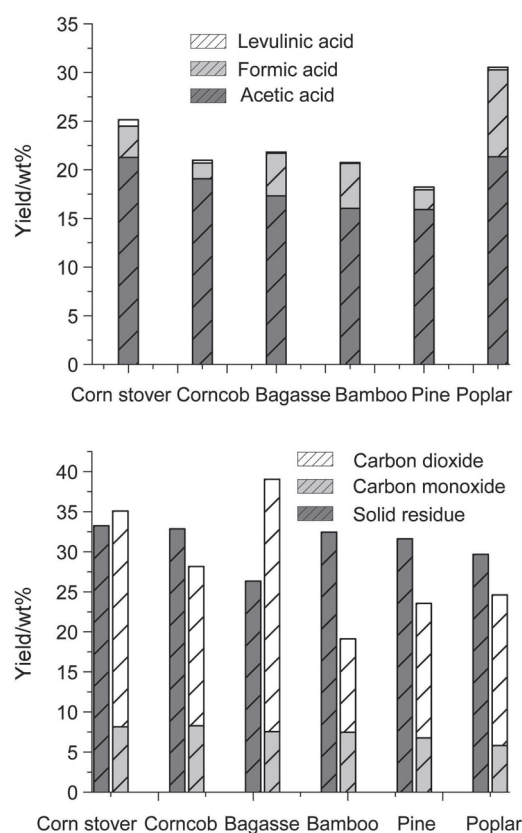


图 2 木质纤维生物质转化到乙酸过程的液体(上图), 固体和气体(下图)产物分布图

Figure 2 Products distributions after the reaction. liquid (up), Solid and gaseous (down)

2.3 催化剂重复使用

此部分开展了反应过程中酸催化剂的重复使用研究. 在反应过程中, 乙酸的质量产率可达 20 wt%, 但是乙酸在反应溶液中的质量浓度仅为 2%. 如果直接由如此低浓度的醋酸溶液蒸馏出乙酸, 则成本太高而无法真正应用到工业生产中. 因此, 为了提高反应溶液中乙酸的浓度, 我们首先尝试直接提高反应前生物质原料与水的固液比. 例如, 直接将反应的固液比由 1:10 提高到 1:5. 但是, 此时反应前的混合物会因为过于黏稠而搅

拌困难, 乙酸的产率也大幅下降. 我们推测这一结果的主要原因是因为反应过程中传热不均匀以及生物质原料与酸催化剂的接触不充分.

随后, 我们尝试将前一次反应的产物溶液直接作为反应介质, 利用溶液中的酸继续催化新的生物质原料的转化, 从而提高乙酸的浓度. 为此, 使用甘蔗渣作为生物质转化的原料, 直接使用反应后的溶液作为反应介质, 催化后续的转化. 结果得到的乙酸总量随着反应次数的增加而慢慢增加, 但是每次反应后溶液中乙酸的浓度增加量慢慢减少, 这就表明后续每次的反应乙酸的产率在逐渐下降(图 3). 为了探究乙酸产率下降的原因, 我们考察了酸催化剂硫酸在此反应条件下的稳定性(实验过程详见 Supporting Information). 考察结果表明约 5% 的硫酸会在此反应条件下降解, 另外还有 0.6% 的硫酸通过与生物质发生化学反应残余在固体残渣中. 因此, 我们尝试在每一轮反应后额外添加相当于初始硫酸量

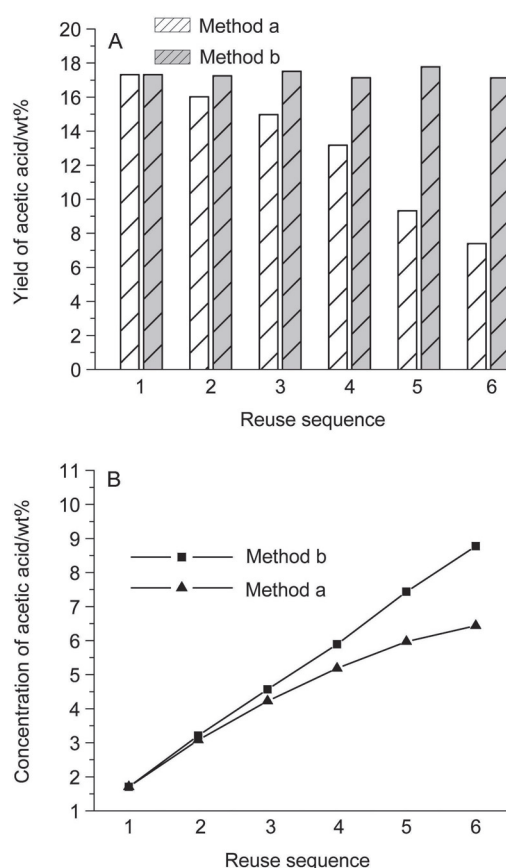


图 3 甘蔗渣制备乙酸过程催化剂硫酸的重复使用研究. 方法 a: 直接重复使用原体系的硫酸, 不额外补加硫酸. 方法 b: 每次重复使用催化剂前额外补加 10% 的催化剂. A 图和 B 图分别表示了重复使用实验过程中乙酸产率和乙酸浓度的变化

Figure 3 Reuse of sulfuric acid for the conversion of bagasse to acetic acid. Method a: direct reuse of product mixture. Method b: 10 mol% of the initial acid was added before each run. (A) Yield of acetic acid and (B) Concentration of acetic acid in the product solution in the recycle experiments

10%的硫酸去减少硫酸损耗造成的影响(图 3, 方法 b). 通过这个方法, 6 次循环反应后乙酸产率几乎保持不变. 相对应的, 产物溶液中乙酸的浓度由 1.7 wt% 提高到了 8.7 wt% (图 3, B). 6 次循环反应后, 我们通过过滤的方法除去固体残渣, 随后利用旋转蒸发仪将溶液水和产物甲酸, 乙酸等除去, 残留液主要为硫酸. 这些残留的硫酸可以进一步催化生物质转化到乙酸, 产率与新鲜硫酸的效果相近. 因此, 实验表明我们反应体系中的硫酸可以进行回收并重复使用. 硫酸的重复使用可以有效地提高产物溶液中乙酸的浓度, 从而降低乙酸分离的成本, 同时还可以降低生产过程中对废弃污染物的处理成本.

2.4 反应机理研究

对生物质原料转化到乙酸的机理研究有助于进一步了解反应的过程, 从而提高对该反应的认识. 木质纤维生物质主要由六碳糖(甘露聚糖, 葡聚糖和半乳聚糖)和五碳糖(阿拉伯聚糖和木聚糖), 木质素等组分组成^[13]. 在上述两种不同的反应气氛下, 原料主要发生了两步不同的化学转化. 首先, 在硫酸的催化下, 生物质原料在惰性气体氛围下发生了酸水解反应(表 2)^[9]. 在这一步反应过程中, 我们发现生物质原料中存在的乙酰基团可以获得 1~4 wt% 的乙酸产率. 此外, 六碳糖和五碳糖分别水解为乙酰丙酸(LA)和糠醛^[15,16]. 另外, 碳水化合物在酸水解过程中不可避免的生成了一定量的胡敏素, 而木质素在水解过程中保持不变.

表 2 木质纤维生物质酸水解后的液体产物分布

Table 2 Product distribution after acid hydrolysis of lignocellulosic biomass in N₂

Biomass	AA/wt%	FA/wt%	LA/wt%
Corn stover	3.7	13.9	18.1
Corn cob	4.2	16.7	17.3
Bagasse	4.1	14.1	18.3
Pine	0.7	13.5	19.1
Poplar	4.4	9.3	19.2
Bamboo	1.1	13.1	15.9

Condition: 1 g substrate and 70 mL 10 wt% H₂SO₄, 190 °C, 1 h.

由水解过程乙酰丙酸的产生以及最终产物中乙酰丙酸的消失我们初步推测乙酰丙酸可能是产生乙酸的中间体. 为了验证这一猜想, 我们研究了以乙酰丙酸为原料, 直接在氧气氛围下进行氧化的反应. 研究发现, 乙酰丙酸在氧气氛围下氧化可以获得高质量产率的乙酸(表 3, Entry 1), 这一产率比前人报道的产率更高^[12]. 这一结果验证了乙酰丙酸作为六碳糖到乙酸转化的主要中间体. 随后, 直接以纤维素和葡萄糖为反应原料也同样获得较高产率的乙酸(表 3, Entry 2~5). 此外, 水解反应的副产物胡敏素也能够被氧化得到 17 wt% 的乙酸(表 3, Entry 6). 而从糠醛和木聚糖出发, 乙酸的质量产率要远低于六碳糖(表 3, Entries 7~8). 从木质素到乙酸的产率也非常低(3.1 wt%)(表 3, Entry 9), 而且这部分乙酸很有可能是由其中含有的杂质(还原糖)引起的. 综上

表 3 通过木质纤维生物质中各组分的转化结果间接证明乙酸产生的来源

Table 3 Conversion of separated fractions of lignocellulosic biomass to acetic acid for exploring reaction pathway for acetic acid generation^a

Entry	Substrate	t _{N₂} /h	t _{O₂} /h	Conv./%	AA/wt%	FA/wt%	LA/wt%
1	Levulinic acid	—	9	96.8	69.9	5.6	—
2	Cellulose	1	—	100	—	11.6	38.1
3	Cellulose	1	9	100	30.8	5.9	0.1
4	Glucose	1	—	100	—	9.5	36.0
5	Glucose	1	9	100	28.8	4.9	0.1
6 ^b	Humins	—	9	—	17.0	—	—
7	Furfural	1	9	100	9.3	11.4	—
8	Xylan	1	9	100	10.6	9.5	—
9 ^c	Lignin	1	9	—	3.1	—	—

^a Reaction conditions: Substrate 1 g, 1 mol/L H₂SO₄ (70 mL), 190 °C, N₂ 1.0 MPa, O₂ 2.0 MPa. ^b Solid residue after the reaction of Entry 3. ^c Lignosulfonic acid sodium salt.

所述, 我们证明了在木质纤维生物质生产醋酸的反应中, 碳水化合物是乙酸的主要来源, 而乙酰丙酸是乙酸的主要中间体.

我们对乙酰丙酸转化到乙酸过程的机理进行了推测(图 4). 首先乙酰丙酸 **a** 在酸作用下, 发生烯醇化反应生成 **b**. 在高温条件下, 氧气分子均裂形成氧自由基, 通过氧化烯键获得一分子乙酸和丙二酸 **c**. **c** 在高温下发生脱羧反应, 脱除一分子 CO₂, 从而获得另一分子的乙酸.

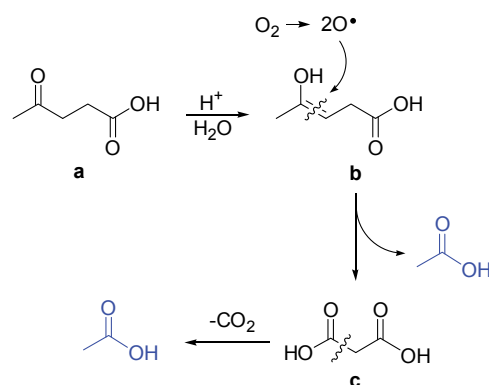


图 4 乙酰丙酸转化到乙酸过程的可能机理

Figure 4 Proposed mechanism for the conversion of levulinic acid into acetic acid

3 结论

总之, 以可再生的木质纤维素生物质为原料高效生产工业大宗化学品为生物精炼提供了更广阔的应用前景. 在本工作中, 我们发现了一种转化木质纤维素生物质制备乙酸的新方法. 以玉米秸秆为反应原料时, 在 190 °C, 2.0 MPa 的氧气条件下, 使用硫酸作为催化剂即可得到质量产率为 21.3% 的乙酸. 此外, 该反应条件还可推广到多种生物质原料的转化. 对乙酸产生路径的分析表明木质纤维素生物质中的碳水化合物是乙酸的主要来源, 而乙酰丙酸则是乙酸产生过程的重要中间

体. 我们进一步推测了乙酰丙酸到乙酸过程的反应机理, 进一步的验证工作正在进行中. 我们希望我们所报道的这种生产乙酸的新方法可为乙酸的工业生产提供替代的更可持续的反应工艺流程.

4 实验部分

生物质原料制备乙酸的过程: 将 7 g 生物质原料加入到 150 mL 的高压反应釜中. 随后将 70 mL 的硫酸水溶液加入到高压釜中. 然后将高压反应釜根据反应条件用氮气或氧气进行吹扫后保持氮气或氧气的压力分别为 1 MPa 或 2 MPa. 高压反应釜在 35 min 内升至目标温度, 保持搅拌速率为 850 r/min, 反应结束后用冰水将反应釜快速冷却至室温. 通过液相色谱来计算产物的产率. 具体方法参见 Supporting information. 需要检测气态产物时, 水解完毕后, 不释放釜中残留的气体直接再充入 2 MPa 氧气, 然后取最终的反应气体测定气体产物产率. 在催化剂硫酸的重复使用实验中, 新的甘蔗渣原料直接加入到上次反应结束的溶液中进行下一次实验. 实验结束后, 使用 HPLC 对乙酸产率进行定量分析. 回收硫酸: 催化剂硫酸重复使用六次后, 将产物溶液过滤, 过滤后的清液通过旋蒸除去水和产物酸如甲酸和乙酸.

References

- [1] Lancaster, M. *Green Chemistry: An Introductory Text*, RSC Publishing, Cambridge, **2002**, pp. 262~266.
- [2] Yoneda, N.; Kusano, S.; Yasui, M.; Pujado, P.; Wilcher, S. *Appl. Catal. A: General* **2001**, 221, 253.
- [3] Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4044.
- [4] (a) Huang, Y.; Chen, M.; Yan, L.; Guo, Q.; Fu, Y. *ChemSusChem* **2014**, 7, 1068. (b) Chen, J.; Li, K.; Chen, L.; Liu, R.; Huang, X.; Ye, D. *Green Chem.* **2014**, 16, 2490.
- [5] (a) Ouyang, X.; Lin, Z.; Deng, Y.; Yang, D.; Qiu, X. *Chin. J. Chem. Eng.* **2010**, 18, 695. (欧阳新平, 林再雄, 邓永红, 杨东杰, 邱学青, 化学工程学报, **2010**, 18, 695.) (b) Lin, L.; He, B.; Sun, R.; Hu, R. *Prog. Chem.* **2007**, 19, 1206. (林鹿, 何北海, 孙润仓, 胡若飞, 化学进展, **2007**, 19, 1206.) (c) Jiang, Y.; Yu, H.; Fu, Y. *Acta Chim. Sinica* **2013**, 71, 1611. (蒋原野, 于海珠, 傅尧, 化学学报, **2013**, 71, 1611.)
- [6] Holm, M. S.; Saravanamurugan, S.; Taarning, E. *Science* **2010**, 328, 602.
- [7] (a) Zhao, H.; Holladay, J. E.; Brown, H.; Zhang, Z. *Science* **2007**, 316, 1597. (b) Román-Leshkov, Y.; Chhedha, J. N.; Dumesic, J. A. *Science* **2006**, 312, 1933. (c) Binder, J. B.; Raines, R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1979. (d) Hu, S.; Zhang, Z.; Song, J.; Zhou, Y.; Han, B. *Green Chem.* **2009**, 11, 1746. (e) Wu, S.; Fan, H.; Xie, Y.; Cheng, Y.; Wang, A.; Zhang, Z.; Han, B. *Green Chem.* **2010**, 12, 1215.
- [8] (a) Ji, N.; Zhang, T.; Zheng, M.; Wang, A.; Wang, H.; Wang, X.; Chen, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8510. (b) Li, C.; Zheng, M.; Wang, A.; Zhang, T. *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 6383. (c) Zheng, M.; Wang, A.; Ji, N.; Pang, J.; Wang, X.; Zhang, T. *ChemSusChem* **2010**, 3, 63. (d) Liu, Y.; Luo, C.; Liu, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3249.
- [9] Xing, R.; Qi, W.; Huber, G. W. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 2193.
- [10] Jin, F.; Enomoto, H. *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 382.
- [11] Jin, F.; Zhou, Z.; Moriya, T.; Kishida, H.; Higashijima, H.; Enomoto, H. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 1893.
- [12] Fang, Y.; Zeng, X.; Yan, P.; Jing, Z. Z.; Jin, F. M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 4759.
- [13] Oasmaa, A.; Kuoppala, E.; Solantausta, Y. *Energy Fuels* **2003**, 17, 433.
- [14] Li, J.; Ding, D.; Deng, L.; Guo, Q.; Fu, Y. *ChemSusChem* **2012**, 5, 1313.
- [15] Mammann, A. S.; Lee, J. M.; Kim, Y. C.; Hwang, I. T.; Park, N. J.; Hwang, Y. K.; Chang, J. S.; Hwang, J. S. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2008**, 2, 438.
- [16] Rackemann, D. W.; Doherty, W. O. S. *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2011**, 5, 198.

(Cheng, B.; Fan, Y.)