

# 新平台化合物乙酰丙酸制备方法研究进展

蔡磊 吕秀阳 何龙 夏文莉 任其龙

(浙江大学二次资源化工国家专业实验室, 浙江 杭州 310027)

**摘要:**综述了目前国内外以糠醇催化水解法和生物质直接水解法制备乙酰丙酸的研究进展,对这两种方法的优缺点进行了比较。目前我国乙酰丙酸制备存在着企业生产规模小、收率低、环境污染严重等问题。今后乙酰丙酸制备将以生物质资源直接水解法为主,通过对制备工艺的深入研究,向高效化、绿色化方向发展。

**关键词:**乙酰丙酸;糠醇催化水解法;生物质直接水解法

中图分类号:TQ073;TQ91

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)04-0014-03

## Review on preparation methods of levulinic acid, a new platform chemical

CAI Lei, LU Xiu-yang, HE Long, XIA Wen-li, REN Qi-long

(National Lab of Secondary Resources Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Levulinic acid (LA) is an important chemical raw material whose applications will be wider and wider in various industries. LA is regarded recently as a promising new platform chemical from biomass. There are two methods to prepare LA: the catalyzed hydrolysis of furfuryl alcohol, and the hydrolysis of biomass. Their advantages and disadvantages are pointed out. Small-scale of production, low yield, and serious pollution are the major problems in producing LA in China. In the future, hydrolysis of biomass will turn to be the dominant method. With the deepgoing study of the preparation process engineering, hydrolysis of biomass will become more efficient and environment-friendly.

**Key words:** levulinic acid; catalyzed hydrolysis of furfuryl alcohol; hydrolysis of biomass

乙酰丙酸,又名 4-氧化戊酸、左旋糖酸或戊隔酮酸,其分子中含有一个羰基,一个羧基和  $\alpha$  氢,活性很高,而且其不同官能团上的氢原子具有不同的活性,因此具有良好的反应活性,既可作为羧酸又可作为酮参与反应。通过酯化、卤化、加氢、氧化脱氢、缩合以及其他化学反应,可制得各种各样有用的化合物和新型高分子材料,包括树脂、医药、农药、香料、溶剂和油墨、橡胶和塑料助剂、润滑油添加剂、表面活性剂、防冻剂、防腐剂等;同时它 4 位的羰基是一个潜手性基团,可以通过不对称还原获得手性化合物<sup>[1-5]</sup>。生物质资源数量巨大,能够不断再生,在未来的能源和资源结构中担当起重要的角色。由于乙酰丙酸可以从生物质资源出发制备,加上它的高反应活性,因此乙酰丙酸有望成为一个基于生物质资源的新平台化合物。

## 1 乙酰丙酸制备方法的研究进展

目前乙酰丙酸的制备方法有 2 种:糠醇催化水解法和生物质直接水解法。糠醇催化水解法是以糠醇为原料,在酸催化下合成乙酰丙酸。生物质直接水解法以含纤维素或淀粉等生物质资源为原料在酸性条件下加热水解制备乙酰丙酸。

### 1.1 糠醇催化水解法

糠醇催化水解法以糠醇为原料,在酸催化下,通过水解、开环、重排反应,生成乙酰丙酸。该法的关键在于开环和重排反应,主要的副反应为聚合反应。反应介质、催化剂及反应条件对产物的收率有较大的影响。国外糠醇催化水解法研究开展的较早,其中有代表性的工艺有:日本大塚化学药品公司法、日本宇部兴产法、法国有机合成公司法和美国固特里

收稿日期:2002-12-31;修回日期:2003-02-17

基金项目:国家自然科学基金(20176054)和浙江省自然科学基金资助项目

作者简介:蔡磊(1979-),男,硕士生;吕秀阳(1965-),男,博士,研究员,博导,主要从事生物质资源化、绿色化工等研究,通讯联系人,0571-87952683, luxiu yang@emsce. zju. edu. cn。

奇公司法。

日本大塚化学药品公司采用盐酸或草酸为催化剂(以盐酸效果为较佳),苯、二甲苯、甲苯等为溶剂,甲乙酮或二乙酮为抑制剂,在70~100℃的条件下水解,收率为85%~90%(摩尔收率,下同,本文部分数据进行了换算)<sup>[6]</sup>;宇部兴产公司<sup>[7]</sup>则采用离解常数为10.4~10.6的有机酸(如乙酸、丙酸)作溶剂,盐酸为催化剂制备乙酰丙酸。在70℃下,以浓盐酸为催化剂,乙酸作溶剂,糠醇催化水解制乙酰丙酸的收率为89.5%;法国有机合成公司<sup>[8]</sup>采用乙酰丙酸为反应溶剂,盐酸作催化剂,在90℃条件下乙酰丙酸的收率约为83%;美国固特里奇公司<sup>[9]</sup>采用2步法制备乙酰丙酸,首先,在高沸点溶剂邻苯二甲酸二甲酯中,以37%盐酸和丁醇处理糠醇,减压蒸馏得到乙酰丙酸丁酯,然后酯在浓盐酸作用下水解,得到乙酰丙酸,该专利未报道收率。

国内糠醇催化水解法的研究报道甚少。杜小英等<sup>[10]</sup>采用美国固特里奇公司的方法制备乙酰丙酸,纯度可达95%以上,收率未报道。慎炼等<sup>[11]</sup>以乙醇和水为反应介质、浓盐酸为催化剂,一步直接制备乙酰丙酸,收率为74.8%。从总体上,糠醇催化水解法制备乙酰丙酸的研究中,国内的收率相对较低。

## 1.2 生物质直接水解法

生物质直接水解法以含纤维素或淀粉等生物质为原料,在无机酸(通常为硫酸和盐酸)催化下加热水解生成单糖(葡萄糖和果糖),单糖再经加热脱水生成5-羟甲基糠醛,然后再进一步脱羧生成乙酰丙酸。

水解法由于直接采用储量丰富、可再生的生物质资源或者富含生物质资源的废渣废液为原料制备乙酰丙酸,使生产成本大幅度降低,目前已成为乙酰丙酸制备的主流方向。国内外对不同的原料例如木糖残液(渣)、葡萄糖母液、淀粉、造纸黑液、造纸残渣、高粱<sup>[12]</sup>等在酸性条件下水解制备乙酰丙酸进行了大量的研究,并取得了较高的收率。

张来新、杨琼<sup>[13-14]</sup>用玉米芯制木糖后的废液(渣)为原料,浓盐酸为催化剂。在100℃条件下,玉米芯中的纤维素在酸性条件下加热水解生成乙酰丙酸,收率为42.4%左右。张来新<sup>[15]</sup>用棉籽榨油后的废料——棉籽壳为原料,在相同的条件下制备乙酰丙酸,收率为49%左右。

陈战国<sup>[16]</sup>、路文江<sup>[17]</sup>等以葡萄糖工业中的葡

萄糖母液为原料,浓盐酸为催化剂,140℃下恒温水解2h,水解液经过滤、浓缩、精馏制得乙酰丙酸,收率约为46%。

郭学阳、温占平<sup>[18]</sup>以木糖和糠醛生产中的植物废渣为原料,以稀硫酸为催化剂,在1.30 MPa下水解80~90 min,水解液经浓缩、仲辛醇萃取、水反萃取、反萃取液浓缩、乙酰丙酸精制等工艺过程制得乙酰丙酸,收率未标明。

何柱生<sup>[19]</sup>以我国造纸业中的黑液为原料,黑液中含有大量糖分和纤维素,均可转化为乙酰丙酸。首先,对黑液糖化处理,得到糖液和30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>共热,制取乙酰丙酸。水解液再经仲辛醇萃取、水反萃取、减压蒸馏制得乙酰丙酸,收率为44.7%左右。

美国 Nebraska Lincoln 大学<sup>[20]</sup>以淀粉为原料,以稀硫酸为催化剂,用双螺杆挤压机法制备。玉米淀粉、水和稀硫酸在预处理器中经预处理后形成浆,然后送到双螺杆挤压机挤压。挤压机内有多段温度区间,分别为80~100℃、120~150℃和150℃。浆在挤压机中的停留时间为80~100 s。挤压机出口产物经压滤机压滤,滤液经真空蒸馏得到乙酰丙酸,收率为70%左右。

美国 Biofine 公司<sup>[21-22]</sup>以废弃纤维素为原料,稀硫酸为催化剂,采用2个连续高压反应釜制备。首先纤维素连续地进入第1个反应釜,在215~230℃、1.5%~3.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>条件下水解13.5~16 s,纤维素分解成己糖单体和低聚物,半纤维素裂解成戊糖和低聚物。戊糖和低聚物水解成糠醛,而己糖水解成5-羟甲基糠醛。接着反应中间产物连续地从第1个反应釜进入第2个反应釜,在第2个反应釜中,混合物在200~210℃、3%~7% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>条件下水解20~30 min,5-羟甲基糠醛水解成乙酰丙酸,少量未反应的纤维素和己糖继续水解生成乙酰丙酸。乙酰丙酸的收率一般可以达到70%。

美国 Arkenol 公司<sup>[23-25]</sup>以含有纤维素和半纤维素的生物质为原料,20%~30% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>为催化剂,在80~100℃条件下,水解原料2次,经固液分离后合并2次水解液。接着水解液在80~120℃下进一步水解。水解产物用阴离子树脂色谱柱层析分离硫酸和有机物,硫酸回收利用,有机物经常压蒸馏和减压蒸馏得到乙酰丙酸,收率为48%。

## 1.3 两种方法的比较

20世纪90年代美国 Biofine 公司成功地以废弃

纤维素为原料水解生产乙酰丙酸,且乙酰丙酸的收率高达 70%,使乙酰丙酸的生产成本大幅度下降,从而使生物质直接水解法成为乙酰丙酸生产的主流。Biofine 公司也因此于 1999 年获得了美国的“总统绿色化学挑战奖”中的小企业奖。乙酰丙酸早期都采用糠醇催化水解法生产,糠醇催化水解法中的糠醇是由含多缩糖半纤维素的玉米芯、稻草、木屑等生物质资源在酸性催化剂作用下水解生成戊糖,然后戊糖脱水得到糠醛,糠醛进一步加氢得到,因此两种方法都是以生物质资源为起始原料。

同样以生物质资源为起始原料,糠醇催化水解法需 4 步反应,工艺过程长,由于涉及高压加氢,因此设备要求高。尽管糠醇催化水解步骤可以达到较高的收率,但整个工艺收率低、经济性差。而生物质直接水解法则直接以生物质资源为原料酸性水解得到乙酰丙酸,只需 2 步,工艺过程简单,国外已可达较高的收率,生产成本低,适合大规模生产乙酰丙酸。

## 2 存在问题及发展方向

目前,我国乙酰丙酸生产厂家较少,乙酰丙酸的总产量约为 3 500 t/a,国内乙酰丙酸制备方法存在的主要问题有以下几个方面:由于生物质直接水解法副反应多、产物复杂、分离困难,在制备高纯度乙酰丙酸产品或出口产品时,国内仍采用糠醇催化水解法,因此国内 2 种制备方法并存,随着生物质直接水解法研究取得进展,糠醇催化水解法将逐渐被取代;国内企业生产规模小,成为新平台化合物的首要要求是量大、价廉,只有生产大规模化才能出效益;生物质直接水解法国内收率只达到了 40%~50%,与国外的 70% 有很大的差距;环境污染严重,在生物质资源酸性水解制备乙酰丙酸中,普遍使用硫酸和盐酸作酸催化剂,由于无机酸具有强烈的毒性和腐蚀性,产生的大量酸性废渣和废液给环境保护带来了严重的问题。

根据存在的问题,我们认为乙酰丙酸制备方法今后的发展方向如下:采用生物质直接水解法工艺路线,实现大规模化生产;深入开展生物质资源水解的反应动力学和反应机理等基础研究,优化反应条件,以提高产物的收率;深入开展反应器结构对产物收率影响的研究,注重研究放大规律,为大规模装置

的设计提供基础数据;深入开展生物质资源水解产物的分离技术研究,满足不同的市场需求;大力开展乙酰丙酸的应用研究;针对生物质直接水解法制备乙酰丙酸中无机酸的使用而带来的污染问题,开展高温高压水在不加任何催化剂情况下的水解研究以及固体酸催化剂替代无机酸的研究,从而从根本上解决污染问题,使乙酰丙酸的生产更加绿色化。

## 参考文献

- [1] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 222 - 223.
- [2] 于悦奇. [J]. 天津化工, 1989, (4): 46 - 47.
- [3] 李锦春. [J]. 四川化工, 1996, (2): 54 - 55.
- [4] Bozell J J, Moens I, Elliott D C, et al. [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2000, 28(3 - 4): 227 - 239.
- [5] Leonard R H. [J]. Ind Eng Chem, 1956, 48(8): 1331 - 1341.
- [6] 李锦春. [J]. 四川化工, 1996, (4): 37 - 39.
- [7] 宇部兴产株式会社. レブリン酸の製造方法[P]. JP 昭 62 - 252742A, 1987 - 11 - 04.
- [8] Societe Francaise D'Organo Synthese. Préparation d'acide lévulinique [P]. EP 373082, 1990 - 06 - 13.
- [9] The B F Goodrich Company. Process for the manufacture of levulinic acid and esters[P]. US 4236021, 1980 - 11 - 25.
- [10] 杜小英, 祖桂荣. [J]. 天津化工, 1996, (3): 32, 35.
- [11] 慎炼, 梅蕾. [J]. 浙江化工, 1999, 30(3): 23 - 24.
- [12] Fang Q, Hanna M A. [J]. Bioresource Technology, 2002, 81(3): 187 - 192.
- [13] 张来新, 杨琼. [J]. 现代化工, 2000, 20(2): 32 - 34.
- [14] 张来新, 杨琼. [J]. 陕西化工, 1999, 28(3): 10 - 12, 15.
- [15] 张来新. [J]. 化工环保, 2001, 21(3): 161 - 163.
- [16] 陈战国, 罗文谦, 刘谦光. [J]. 陕西师范大学学报(自然科学版), 1997, 25(2): 111 - 112.
- [17] 路文江, 牛荣彬, 冯玉敏. [J]. 石家庄化工, 1993, (1): 23 - 24.
- [18] 郭学阳, 温占平. [J]. 甘肃化工, 1991, (3): 1 - 3.
- [19] 何柱生. [J]. 化学工业与工程, 2001, 19(2): 163 - 165.
- [20] Board of Regents, University of Nebraska Lincoln. Method and apparatus for production of levulinic acid via reactive extrusion[P]. US 5859263, 1999 - 01 - 12.
- [21] Biofine Incorporated. Production of levulinic acid from carbohydrate containing materials[P]. WO 9640609, 1996 - 12 - 19.
- [22] Biofine Incorporated. Production of levulinic acid from carbohydrate-containing materials[P]. US 5608105, 1997 - 03 - 04.
- [23] Arkenol, Inc. Method for production of levulinic acid[P]. US 5892107, 1999 - 04 - 06.
- [24] Arkenol, Inc. A method for the production of levulinic acid and its derivatives[P]. WO 9819986, 1998 - 05 - 14.
- [25] Arkenol, Inc. Method for the production of levulinic acid and its derivatives[P]. US 6054611, 2000 - 04 - 25. ■