左旋葡聚糖溶剂热转化为高值化学品的研究进展

唐广川1,黄 鑫1,秦 辉1,余飞繁1,刘天龙2,魏 富3,冉景煜1

(1.重庆大学 低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室,重庆 400044;2.中国矿业大学 江苏省碳资源精细化利用工程研究中心, 江苏 徐州 221116;3.中国矿业大学 碳中和研究院,江苏 徐州 221116)

摘 要:木质纤维素热解是一种高效生物质利用途径,其衍生产物左旋葡聚糖(LGA)是纤维素热解 产物中最主要的初级产物,其产率可高达80%,将LGA高效转化为其他平台化学品可实现其高值化 利用。首先综述了纤维素热解制备LGA的研究进展,对比反应器类型和反应条件对LGA产率的影 响,生物质预处理工艺将进一步提升工业化规模制备LGA。然后概述了LGA在不同条件下转化为左 旋葡萄糖酮、葡萄糖和呋喃类化合物的最新研究进展。发现在LGA溶剂热催化转化为左旋葡萄糖酮 的过程中,催化剂Brønsted酸性位点及原位移除反应生成的水分有助于提升左旋葡萄糖酮的产率,最 优条件下左旋葡萄糖酮的最大产率可接近60%,开发合适的催化剂及溶剂体系有助于进一步提高左 旋葡萄糖酮产率。通过酸水解作用,LGA转化为葡萄糖的产率及选择性均可达近100%,且催化剂能 够长时间稳定运行,该方法提供了一个由纤维素间接生产葡萄糖的方法。最后,总结了催化剂理化特 性及溶剂条件对LGA生成呋喃类和酸酯类化合物的影响规律,发现葡萄糖间接转化机制可促进LGA

关键词:生物质;溶剂热转化;左旋葡聚糖;左旋葡萄糖酮;葡萄糖;呋喃类化合物 中图分类号:TK6 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2024)02-0143-10

Research advances on solvothermal conversion of levoglucosan into value-added chemicals

TANG Guangchuan¹, HUANG Xin¹, QIN Hui¹, YU Feifan¹, LIU Tianlong², WEI Fu³, RAN Jingyu¹

(1.Key Laboratory of Low-Grade Energy Utilization Technology and Systems of Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China;
 2. Jiangsu Province Engineering Research Center of Fine Utilization of Carbon Resources, China University of Mining & Technology, Xuzhou 221116, China;
 3. Carbon Neutrality Institute, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Pyrolysis of lignocellulose is an efficient way to utilize biomass. The primary product of cellulose pyrolysis is levoglucosan (LGA), with a yield of up to 80%. Consequently, the high-value utilisation of LGA can be achieved through efficient conversion into other platform chemicals. The latest research progress on the pyrolysis of cellulose to LGA was presented, the influence of reactor types and reaction conditions on LGA yield were summarized, and biomass pretreatment could enhance the industrial scale production of LGA. Then LGA conversion to levoglucosenone, glucose, and furan compounds under different conditions were concluded. It is found that Brønsted acid sites and in-situ removal of generated water during reaction improve levoglucosenone yield, with the maximum yield close to 60%, developing suitable catalysts and solvents can further improve levoglucosenone yield. Additionally, LGA can be effectively converted to glucose by acid hydrolysis, attaining both yield and selectivity nearing 100%, and the catalyst with long-term stability, providing an indirect method for producing glucose from cellulose. Furthermore, the effects of catalysts and solvents on the formation of furanic compounds, acids and esters were summarized, indicating that these chemicals were formed via glucose as the intermediate.

Key words: biomass; solvothermal conversion; levoglucosan; levoglucosenone; glucose; furanic compounds

作者简介:唐广川(1998—),男,重庆梁平人,硕士研究生。E-mail:tgc617@163.com

TANG Guangchuan, HUANG Xin, QIN Hui, et al.Research advances on solvothermal conversion of levoglucosan into valueadded chemicals[J].Clean Coal Technology, 2024, 30(2):143-152.



移动阅读

收稿日期:2023-12-14;责任编辑:常明然 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.YS23121401

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52006019);重庆市自然科学基金资助项目(CSTB2022NSCQ-MSX0993);重庆市留学人员回国创业创新支持计划资助项目(cx2021116)

通讯作者:黄 螽(1991—),男,重庆合川人,副教授,博士。E-mail:xin_huang@cqu.edu.cn

引用格式:唐广川,黄鑫,秦辉,等.左旋葡聚糖溶剂热转化为高值化学品的研究进展[J].洁净煤技术,2024,30(2):143-152.

0 引 言

可再生资源替代石油、煤炭生产化工原料是我国的重大需求之一。生物质是唯一可替代化石资源用于生产液体燃料和化学品的可再生资源,且其本身具有碳中性的特性,符合我国提出的2060年实现碳中和目标的远景规划。我国拥有丰富的生物质资源,每年可供开发近10亿t,能源化利用潜力巨大。农林生物质主要由半纤维素(15%~25%)、纤维素(40%~50%)和木质素(15%~30%)组成^[1-2],根据各组分特征结构,可制备特定的精细化学品和液体燃料,因此成为当前生物质高值化利用的研究热点之一^[3]。

热化学转化技术具有无需溶剂、反应速率快的特 点,可有效提高生物质的热值、能量密度和稳定性。 采用生物质直接热解技术可高效获取生物油,而该生 物油经进一步加工可得到燃料油和化学品^[4-5]。在 生物质三组分中,纤维素含量最丰富,主要由β-1,4-糖苷连接的D-葡萄糖单元组成,其通过直接热解可 得到左旋葡聚糖(LGA)^[6-8]。LGA 具有独特的化学 结构单元,如1,6-脱水桥键,使其成为一种具有吸引 力的化学物质^[9]。目前,LGA 已在制备药品、塑料、 表面活性剂和树脂等方面得到了广泛应用,同时还可 替代山梨醇等节能型材料^[10]。

LGA 在一定条件下可转化为大量其他高价值化 学品,如葡萄糖、左旋葡萄糖酮(LGO)、呋喃类化合物 等^[11-12]。LGA 转化途径主要有化学转化和生物转化 2 类。其中,葡萄糖、LGO 和糠醛是应用较多的 3 种 化合物。葡萄糖作为一种常见且价格较低的六碳糖, 在医学和化学合成方面应用广泛^[13]。葡萄糖可通过 化学、微生物、均相或多相催化进行转化利用。LGO 在合成聚合物、致癌药物、绿色溶剂和多元醇等方面 得到了广泛应用,因产率较低导致其价格较昂 贵^[14-17]。此外,糠醛也是一种可用于生物燃料的平 台化学品,且可转化为丰富的生物燃料。故笔者针对 纤维素可在不同热解条件下转化制备 LGA 的特性进 行研究,考察了不同原料、反应器和温度条件对 LGA 生成的影响。同时,由于 LGA 转化过程中反应条件 对产物的分布具有较大影响,结合国内外关于 LGA 转化其他化学品的分析,从催化剂与反应溶剂的角度 探讨反应条件对 LGA 转化的影响规律。

1 纤维素热解转化为 LGA

作为纤维素热解的主要产物,LGA 的产率变化 较大(5%~80%)。纤维素在不同热解条件下进行 了转化制备 LGA 的研究,纤维素热解制备 LGA 的 研究进展见表 1。其中, Frontier 和 CDS 热裂仪可实 现纤维素转化制备高产率的 LGA (40%~ 80%)^[17-21,29-31]。例如, DOBELE 等^[18]利用 CDS 热 裂仪进行了纤维素的快速热解试验,发现 LGA 的产 率达79.3%。相比于其他类型的纤维素,微晶 Munktell 纤维素拥有最佳的 LGA 生成效果。LUSI 等[19]发现经等离子体预处理的纤维素可在无催化 剂、化学品和溶剂的条件下实现高产率热解,最终收 获了含量高达 78.6% 的 LGA。此外, 与在 Frontier 热裂仪中热解的毫米级纤维素相比[32],微米级纤 维素热解的 LGA 产率显著降低(10%~30%)^[33]。 然而此类微型反应器的规模较小,且纤维素用量 较少。

表 1 纤维素热解制备 LGA 的研究进展

原料	温度/K	时间/s	反应器	LGA 产率/%	备注	文献
纤维素	773	10	热裂解仪	79.3	LGA 产率按照纤维素种类: Munktell > Avicell >	[18]
			(Pyroprobe)		Taircell>Thermocell>Kraft	
纤维素	723	—	热裂解仪	78.6	纤维素先被低温等离子体预处理后再热解	[19]
			(Frontier)			
纤维素	773	20	热裂解仪 (Pyroprobe)	50.0	纤维素末端还原可以诱导纤维素分解且促进呋 喃、轻氧化合物和炭的形成,同时抑制 LGA 和 1,6- 脱水呋喃葡萄糖的形成	[20]
纤维素	773	_	热裂解仪 (Pyroprobe)	63.0	纤维素粒径与LG产率不具有相关性,纯碳水化 合物快速热解形成的LGA不会发生后续降解	[21]
纤维素	698	240	电炉(真空)	40.0	在 300~500 ℃,纤维素在 425 ℃下达到最佳的 LGA 产率	[22]
纤维素	663	2 400	管式炉(真空)	56.0	中试规模的管式炉热解反应器处理量达到每批次 500 g, 且另一种板式反应热解系统可每批次制备 1 kg 的 LGA	[23]

Tabla 1	Recearch a	dvances on	the	production	of I CA	hv	nyrolysis o	f colluloco
	KUSUALUI A	iuvances on	une	production	ULUC	x U V	DVI 01V313 U	I CCHUIUSC

唐广川等: 左旋葡聚糖溶剂热转化为高值化学品的研究进展

				续表		
原料	温度/K	时间/s	反应器	LGA 产率/%	备注	文献
纤维素	808	1 500	流化床	40.0	控制生物质颗粒的加热速率、腐殖质逸出速率及 其淬灭速率,可大量转化制备目标产物	[24]
纤维素	703	_	输送式热解器	70.1	已可以在实验室规模的连续进料热解器中转化, 且在 410~450 ℃处理 5~10 g/h 的干进料	[25]
稀酸预处 理甘蔗渣	773	20	热裂解仪 (Pyroprobe)	43.8	不用酸预处理生物质产生的 LGA 产率为 12.0%, 其提升主要源于酸预处理对结晶纤维素的脱矿和 积累	[26]
甘油预处 理甘蔗渣	773	20	热裂解仪 (Pyroprobe)	47.7	由于甘油预处理的有效脱盐,预处理的甘蔗渣在 快速热解中表现出更高的 LGA 产率	[27]
酸洗松木	803	1 500	流化床	18.0	酸洗预处理的生物质热解油产量增加以及水和 炭产量减少,且LGA选择性大幅增加	[28]

为了工业化应用,大量研究集中在中等规模反 应器,用于纤维素热解制备 LGA,包括真空热解 器^[22-23]、流化床^[24]和输送式反应器^[25]。YANG 等^[23]在管式炉反应器中对纤维素进行了热解转化, 并已在中试规模(每批次 500 g)中成功验证。在极 限压力 6×10⁻² Pa、泵速 15 L/s、温度 390 °C 时,纤维 素热解生成的 LGA 产率约为 56%(分析值)。此 外,一套板式反应热解系统也可用于生物质热解高 产 LGA 的工业规模生产,且可实现每批次 1 kg 的 LGA 产量。KWON 等^[25]也设计了一种实验室规模 的新型输送式热解反应器,其在 410~450 ℃下可处 理 5~10 g/h 的干物料。且微晶纤维素(Avicel)热 解转化 LGA 的最大产量约 70%(分析值)。

为更好地利用生物质,研究者选择生物质直接 作为热解制备 LGA 的原料进行研究^[26-28]。JIANG 等^[26-27]选择稀酸和甘油预处理后的生物质进行热 解研究。相较未经处理的原料,预处理后生物质热 解的 LGA 产量分别增至 43.8% 和 47.7%。 OUDENHOVEN等^[28]利用流化床进行了热解脱矿木 材获得高产量 LGA 试验。结果表明,酸洗生物质会 使热解油产量增加、水和生物炭产量减少,并显著提 高 LGA 的选择性(最高产率为 18%)。

纤维素在 Frontier 和 CDS 热裂仪中热解转化 LGA 的产率较高,但由于纤维素用量和应用规模较 小,因此中规模化热解反应器成为研究焦点,其中部 分热解反应器已实现商业化应用。然而,在此类反 应器中,LGA 产率较低,需要进一步提高。为了更 有效地实现生物质的转化利用,生物质直接作为热 解制备 LGA 的原料也需要更深入的研究。与未经 处理的生物质原料相比,预处理生物质原料拥有更 加优异的 LGA 产率。但是,预处理生物质在中规模 热解反应器中高产率转化 LGA 方面需要更多的研 究与优化。

2 LGA 溶剂热转化为 LGO

LGA 经脱水反应生成 LGO, 文献在不同反应条 件下对 LGA 进行了溶剂热转化制备 LGO 的试验, 并发现溶剂和催化剂种类会显著影响 LGO 的产率, LGA 转化为 LGO 的研究进展见表 2。笔者课题组 探究了 LGA 在不同有机溶剂和固体酸催化剂条件 下溶剂热转化为 LGO 的过程,发现使用二甲基亚砜 (DMSO)作溶剂和 Amberlyst 70 作催化剂可得到较 高的 LGO 选择性^[34,39]。溶剂对 LGO 呈现不同选择 性可能源于其极性,一般偶极矩越大的溶剂,得到的 LGO 越多。此外,研究还发现水分的存在会严重影 响 LGA 的转化路径。在有水的条件下,LGO 产率急 剧下降,而葡萄糖的产率快速增加。CAO 等^[35]发 现水分会显著影响 LGO 的生成,在无水和有水的四 氢呋喃(THF)中,使用 H₂SO₄催化 LGA 转化为 LGO。在纯 THF 中添加 2.7% 水时, LGO 产率由 49.0% 明显降至 21.6%。HE 等^[40] 也在 LGA 溶剂热 转化 LGO 的试验中观察到类似现象。然而,由于 LGA 转化 LGO 属于脱水反应,无法避免产生水分。 因此,笔者课题组尝试在原位除水法下 LGA 的转化 试验,结果显示 LGO 产率可由 32.3%-C 提高至 40.4%-C^[34]。此外,CAO 等^[36]尝试在 LGA 脱水过 程中添加吸水剂 P,O,进行反应。结果表明,吸水剂 P₂O₅的加入几乎不影响 LGO 产率,反而减少副产物 的形成并加快了反应速率。因此,在 LGA 转化 LGO 过程中,及时移除水分有助于反应进行。

在 LGA 液相转化为 LGO 过程中,催化剂作为 另一个关键因素受到了广泛研究。DE SOUZA 等^[37]以 H₂SO₄作为参考,研究了金属氧化物、硅铝 分子筛和酸性离子交换树脂类固体酸催化剂对

洁净煤技术

Table 2 Research advances on conversion of LGA into LGO									
溶剂	催化剂	温度/K	时间/h	LGA 转化率/%	LGO 产率/%	备注	参考文献		
DMSO	Amberlyst 70	413	6.0	90.0	40.3	溶剂对 LGO 的选择性:DMSO>NMP>	[34]		
						1,4二氧六环>THF>乙二醇二甲醚>			
						DMF>环丁砜>丙酮>乙腈;催化剂对			
						LGO的选择性:H ₂ SO ₄ >Amberlyst 70>			
						全氟磺化离聚物>HCl>β 沸石>磺化			
						碳>丝光沸石>ZSM-5>H ₃ PO ₄ >Y 沸石			
THF	H_2SO_4	463	1.4	91.3	49.0	在溶剂中加入 2.7% 的水时, LGO 产	[35]		
						率降至 21.6%			
1,4-二	H_2SO_4	483	2.0	100	37.8	P2O5作为催化剂时,LGO产率仅	[36]		
氧六环						17.9%; P2O5作为吸水剂时, LGO 产率			
						几乎不变,而反应速率加快			
THF	H_2SO_4	443	1.0	100	50.0	催化剂对 LGO 的选择性: H ₂ SO ₄ >	[37]		
						WO_x/ZrO_2 >Amberlyst 70>t-ZrO_2>SO_x/			
						$\operatorname{ZrO}_2 > \operatorname{NbOPO}_4 > \operatorname{HZSM5}(23) > \operatorname{Dowex} >$			
						USY			
THF	SiliaBond	483	1.0	100	58.6	催化剂对 LGO 的选择性:H ₂ SO ₄ >Sili-	[38]		
	C-PSA 封端					aBond ©-PSA 封端>PS-SBA-15>Sili-			
						aBond ©-Tosic-a 封端>SiliaBond ©-			
						PSA 无封端>丙磺酸			

表 2 LGA 转化为 LGO 的研究进展

LGA 溶剂热催化转化的影响。相比均相催化剂,固体酸催化剂更易与产物分离且不影响 LGO 产率。 LGA 在含不同酸位点的固体酸作用下的转化路径如图 1 所示。根据固体酸催化剂的酸性分析结果, Brønsted 酸性位点有助于 LGA 脱水生成 LGO,但同时也会促进 LGO 异构化。OYOLA-RIVERA 等^[38] 采用磺化有机硅(只含 Brønsted 酸性位点)固体酸 催化剂在 THF 中对 LGA 进行了转化制备 LGO,发现丙基磺酸功能化催化剂(封端 SiliaBond ©-PSA) 表现出最佳的 LGO 选择性。表面含有羟基的固体酸催化剂(如 PS-SBA-15)可减少水分的影响,且催化剂的结构性质和表面亲疏水性对酸位点活性不产生影响。因此,如何调控催化剂理化特性也是提升 LGO 产率的关键性因素之一。



图1 LGA 在不同固体酸作用下的转化路径^[37]

Fig.1 Reaction pathways of LGA conversion under different solid acid catalysts^[37]

目前,大部分关于 LGA 转化 LGO 的研究仅采

用间歇反应器,其在实际生产应用上的意义相对较

小。因此,笔者课题组利用磺化树脂和 DMSO 对 LGA 进行了连续溶剂热转化制备 LGO 的试验^[41]。 在最优条件下(160 ℃,0.25 mL/min,0.1 mol/L LGA,0.8 g 磺化树脂),LGO 产率达 38.4%,且磺化 树脂表现出良好的稳定性(10 h),LGA 在 DMSO 和 磺化树脂作用下连续溶剂热转化如图 2 所示。当选 用含有 LGA 的纤维素热解生物油作原料时,LGO 产 率进一步升至 55.4%,其原因是生物油中含有的其 他糖类也可被催化转化为 LGO。



Fig.2 Continuous conversion of LGA in DMSO over sulfonated resin^[41]

为提升 LGO 产率,调控催化剂理化性质和选择 H-MCM-484 合适的溶剂是 2 个关键性因素。一方面,在 LGA 转 略高。同时, 化为 LGO 过程中,脱除反应中自发生成的水有助于 LGO 的生成,而水分脱除方式仍需进一步研究。同 时,不同溶剂中 LGO 产率的差异性还缺乏深入的机 理性研究,溶剂效应对 LGO 的稳定化机制也需深入 探讨。另一方面,固体酸催化剂酸性位点既要促进 糖,在 115 % 表 3 LGA 转化为葡萄糖的研究进展

LGO 的生成,同时也要避免副反应的发生。LGA 在 催化剂孔道结构进行传质-反应的耦合机制目前尚 不明确。尽管 LGA 连续转化为 LGO 过程已经得到 了研究,但 LGO 产率仍需进一步提升。

3 LGA 转化为葡萄糖

与 LGO 生成路径相反, LGA 转化葡萄糖过程需 要水分子的参与。因此,以水作为反应溶剂,在催化 剂的作用下可实现 LGA 转化葡萄糖,其结果见表3。 均相酸可催化 LGA 水热转化为葡萄糖^[42-44]。AB-DILLA 等^[42]利用 H₂SO₄和 CH₃COOH 为催化剂在间 歇式装置中对 LGA 进行了转化制备葡萄糖的试验 研究。在最优反应条件下,2种催化剂作用下 LGA 的转化率均达到 99%以上,而 H,SO4表现出更优异 的葡萄糖产率。BLANCO 等^[43]的研究也充分证明 H₂SO₄在促使 LGA 转化为葡萄糖的催化性能。相比 于均相酸,固体酸催化剂可有效解决反应产物的分 离问题。因此,固体酸被选择作为 LGA 转化葡萄糖 过程的催化剂^[24, 44-46]。KÄLDSTRÖM 等^[46]以 Hβ-25 沸石和 H-MCM-48 介孔材料为催化剂进行 了催化转化试验,以石英砂为参比材料。发现 H-MCM-48 作用下的葡萄糖产率仅比非催化情况 略高。同时,H-β-25 表现出比 H-MCM-48 介孔材 料更高的催化活性。这源于 H-β-25 拥有更高 Brønsted 酸位,而介孔 H-MCM-48 拥有更高的路易 斯酸度。ABDILLA-SANTES 等^[45]研究了在水中使 用 Amberlyst 16 作为催化剂催化转化 LGA 为葡萄 糖,在115℃下,葡萄糖的最高产率达98.5%。

Table.3	Research	advances	on	conversion	of	LGA	into	glucose
---------	----------	----------	----	------------	----	-----	------	---------

家刘	(出社文)/	泪 庄 /V	时间小	LGA 物质的量	101 妹化卖/0	葡萄糖产率/%	文書
111 111	11年11月17日7日	(血)夏/ K	իվ իվ/ ո	浓度/($mol \cdot L^{-1}$)	LGA 转化平/%		入版
H ₂ O	H_2SO_4	433	0.1	1	99	96	[42]
H_2O	CH ₃ COOH	433	2	1	99	81	[42]
H_2O	H_2SO_4	393	1	0.1	99	99	[43]
H_2O	H_2SO_4	383	24	0.11	88	88	[44]
H_2O	Amberlyst 15	383	24	0.11	84	84	[44]
H_2O	Amberlyst 16	388	2	1	100	98.5	[45]
H_2O	H-Beta-25				92	81	[46]
H_2O	H-MCM-48	423	5	0.062	32	21	[46]
H_2O	_				20	19	[46]
H_2O	Au/Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	418	3	0.077	65	49	[31]
H_2O	S-2701M (LgdA	303	15	0.1	100	100	[47]
	LgdB1 LgdB2 LgdC)						
H_2O	Amberlyst 70	413	2	0.1	95	95	[48]

SANTHANARAJ 等^[44]使用 Amberlyst 15 作为催化 剂下,获得了 84%的葡萄糖产率。除此之外,WAN 等^[31]在活性 Au 位点和酸性 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ 位点 协同作用下进行了 LGA 的转化研究,发现相比之下 葡萄糖的生成效果较差,反而生成了更多的葡萄糖 酸^[49-50]。相比于酸催化作用,LGA 在酶作用下的转 化速率较慢。KURITANI 等^[51]利用 S-2701M 酶进 行了 LGA 的水解试验,在 S-2701M 中 4 个基因 (LgdA、LgdB1、LgdB2 和 LgdC)的作用下 LGA 可完 全转化为葡萄糖,并阐述了转化路径。该反应途径 包括 LgdA(LGDH)对 LGA 的 C3 氧化、LgdB1 对 1, 6-键的 C—O 键的裂解、2-羟基-3-酮-d-葡萄糖通 过 LgdB2 产生 3-酮-d-葡萄糖以及通过 LgdC 最终 还原为葡萄糖。

此外,KUDO 等^[48]使用 Amberlyst 70 在流通式 反应器中对 LGA 进行了连续水解试验,LGA 连续转 化为葡萄糖结果如图 3 所示。液时空速为 21 h⁻¹ 时,LGA 转化率最高为 99.2%,而 LGA 液时空速升 至 121 h⁻¹时,LGA 的转化率急剧下降至36.2%。值 得注意的是,这 2 种空速下,葡萄糖的选择性均大于 99%,表明 Amberlyst 70 催化效果较好。在高浓度 下 LGA 也能高选择性转化为葡萄糖,此外,该溶液



Fig.3 Continous conversion of LGA into glucose^[48]

可以直接用于下游加工,如酒精发酵,而无需包括催 化剂分离在内的任何处理。

LGA 转化葡萄糖的过程中,催化剂和酶作用过 程均可达到优异的葡萄糖生成效果,然而生物转化 途径的反应速率较慢。在间歇反应器中,葡萄糖产 率几乎可以达到近 100%,而在连续流反应器中,小 空速下葡萄糖产率也可接近 100%,然而,在中大空 速下,葡萄糖产率还有待提高。相比于纤维素酶解 制备葡萄糖工艺,纤维素在快速非催化热解条件下 (20 s)可生产近 80%的 LGA,且能减轻后续产物分 离工艺的压力。同时,LGA 转化高产率葡萄糖的反 应时间较短。因此,纤维素热解转化为 LGA 和 LGA 转化葡萄糖 2 个过程的总时间成本预计将会低于纤 维素酶解转化葡萄糖的过程。

4 LGA 转化为呋喃类化合物

LGA 通过脱水及异构反应可生成呋喃类化合 物。其中,HMF 作为一种重要的平台化学品得以广 泛研究^[53-54]。由图 1 可知, LGA 转化 HMF 存在 2 条路径,但目前的研究主要采用 LGA→LGO→HMF 路径。KÄLDSTRÖM 等^[51]研究了不同介孔固体酸 (MCM-41、MCM-48 和 SBA-15) 和沸石分子筛(Hβ-25)催化转化 LGA 为糠醛,且对 LGA 在 H-β-25 作用下的转化产物进行了详细分析,H-β-25 催化 剂上 LGA 转化过程中的产物如图 4 所示。在所有 催化剂作用下,LGA转化率均为100%,但介孔材料 (H-MCM-41、H-MCM-48 和 SBA-15)和微孔材料 (H-β-25)对糠醛的选择性有明显差异,LGA 在不 同催化剂上形成的液体产物中糠醛分布情况如图5所 示。不同催化剂上糠醛产率顺序为:H-MCM-41> SBA-15>H-MCM-48>H-β-25。催化剂理化特性 分析表明催化剂酸度和结构是影响糠醛生成的重要



图 4 H-β-25 催化剂上 LGA 转化过程中的产物 Fig.4 Products in the transformation of furfural over H-β-25 catalyst 因素。KÄLDSTRÖM 等^[52]也研究了 H-CMM-22-30 和 H-MCM-41-20-F 在 573 K下 LGA 转化过程 中的催化活性,液体产物主要由醛和糠醛(乙醇醛、 甲醛、乙醛、糠醛、5-甲基糠醛、乙酸)组成。对于除 乙酸之外的所有含氧物质,MCM-41-20 作用下的 液体产物产量高于 MCM-22-30,表明不可冷凝产 物在微孔材料上更易形成。此外,与介孔材料相比, 沸石催化剂由于焦化而导致失活的现象更明显。





HU 等^[55]研究了 LGA 在单醇、多醇、水、三氯甲 烷、甲苯、丙酮、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、不同混 合溶剂和 Amberlyst 70 催化作用下的转化规律。相 比于多醇溶剂, LGA 在乙醇等单醇中的转化率较 高,而在所有含醇类的溶剂中(除了异丙醇), HMF 的产率都较低,这是由于 HMF 会降解为副产物。而 在有机溶剂中, HMF 产率在 DMSO 中达到最高值 38.63%, 这源于 DMSO 不能有效转移氢离子而使生 成的 HMF 保持稳定。综合试验结果,溶剂可通过与 LGA 或其降解产物的物理与化学作用影响其转化 率, 而催化剂对聚合反应的影响决定了整个过程的 效率。

目前,LGA 转化为呋喃类产物的产率较低。由于 LGA 转化葡萄糖及葡萄糖转化呋喃的高产率, LGA 理论上可通过转化葡萄糖的路径来实现呋喃 类化合物的高产率。为提高呋喃产率,催化剂的酸 度与结构和溶剂条件是值得关注的 2 个重要因素。

5 LGA 转化为其他化学品

LGA 在转化酸、酯类等化合物方面也得到了大量研究,如乳酸^[56]、山梨糖醇^[57]、葡萄糖酸^[31,44]和乙酰丙酸乙酯^[58-59]等。LIU 等^[56]以 La(OTf)₃耐水路易斯酸为催化剂对 LGA 进行转化制备乳酸,在中等反应条件下(250 ℃,1 h),乳酸的最高产率达75%。山梨醇作为一种生物燃料和氢气的潜在原

料,其通常通过葡萄糖催化氢化制备。在使用多相 催化剂情况下,LGA 可转化为高产率的山梨 醇^[57]。SANTHANARAJ 等^[44]首次发现了一种 LGA 转化为葡萄糖酸的方法。在整个反应过程中,LGA 首先在 Amberlyst-15 树脂的酸位点作用下水解转 化为葡萄糖,然后葡萄糖在另一个反应器中进行分 离,后在高 pH 环境下通过 Pd/C 催化剂氧化为葡萄 糖酸。LGA 还可在均相酸催化剂作用下进行酯化 反应。HILTEN 等^[58]在乙醇溶剂中使用双功能沸石 催化剂上对 LGA 进行转化,发现主要产物为乙酰丙 酸乙酯及多种多碳原子数的乙酯。其中, Ru/H-ZSM 5 在 180 ℃ 时达到了最佳乙酰丙酸乙酯产率 (3%)。相比之下, SiO,/Al, O, 能够更加有效地将 LGA 和乙酸分别转化为乙酰丙酸乙酯和乙酸乙酯, 其产率分别为4%和85%。此外,HAMID等^[29]研究 了 LGA 通过气态加氢脱氧(HDO)路径制备非氧化 碳氢化合物,从而制造商业运输燃料,即汽油、柴油 和喷气燃料。结果发现,在100~500 ℃和5% Ni-CeO,催化剂作用下,脂肪族化合物的产率达 68.1%~75.3%。而芳香族化合物的产率保持在 8.1%~13.9%。这一研究为在燃料生产中有效利用 LGA 开辟了直接途径。

因此,在 LGA 转化酸及酯类等化合物过程中, 温度、催化剂性质和稳定性对目标产物的选择性也 至关重要。同时,LGA 转化大部分其他化学品需先 高产率转化为葡萄糖,再由葡萄糖在催化剂作用下 转化为这些化学品。而且,这一反应路径可收获高 产率的其他化学品。

6 结语与展望

开发高效的生物质转化制备精细化学品技术对 于推动化石能源向绿色低碳可再生能源转型,实现 能源、经济和环境的绿色低碳发展具有重要的价值 及意义。纤维素是木质纤维类生物质最主要的成 分,LGA 是纤维素非催化热解最主要的产物,本文 综述了当前 LGA 溶剂热催化转化为 LGO、葡萄糖、 呋喃类化合物的研究进展。

1)在LGA 制备方面,通过小型的热裂解仪可从 纤维素获得近 80%的 LGA 产率,但使用流化床 LGA 的产率急剧降至 40%,未来研究可专注于在工业化 设备上进一步提升 LGA 产率。此外,纤维素热解产 物较复杂,因此如何分离提纯 LGA 也面临很大 挑战。

2)在 LGA 溶剂热转化为 LGO 方面,目前 LGO 产率普遍较低(<60%),研究发现固体酸催化剂理

化性质、溶剂种类以及反应过程中产生的水对 LGO 的产率有显著影响。因此,为提高 LGO 产率,未来 研究可专注于如何调控催化剂理化性质、研究溶剂 效应对 LGO 的作用机制,并开发合适的反应器尽快 移除水分。

3)在LGA水热转化为葡萄糖方面,间歇反应器 及流通式反应器在小空速下,葡萄糖产率均可接近 100%。然而为实现大批量生产,在大空速下葡萄糖 的产率还有待提升。

4)在 LGA 制备呋喃类、酸类、酯类化合物方面, 目前相关研究有限,一般是先将 LGA 转化为葡萄糖,再将葡萄糖转化为其他化学品。因此,开发高效 的纤维素制备 LGA 热解工艺及 LGA 制备葡萄糖工 艺具有重要意义。

参考文献(References):

- CLIMENT M J, CORMA A, IBORRA S. Conversion of biomass platform molecules into fuel additives and liquid hydrocarbon fuels
 [J]. Green Chemistry, 2014, 16(2):516-547.
- [2] JIANG L Q, FANG Z, ZHAO Z L, et al. Levoglucosan and its hydrolysates via fast pyrolysis of lignocellulose for microbial biofuels: A state-of-the-art review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 105:215-229.
- [3] 王志红,董敏,许德平,等.煤与生物质共液化研究进展[J]. 洁净煤技术,2008,14(2):29-32.
 WANG Zhihong, DONG Min, XU Deping, et al. Research progress on co-liquefaction of coal and biomass[J]. Clean Coal
- Technology, 2008, 14(2): 29-32.
 [4] 马晓茜,廖艳芬,陈新飞. 生物质热解焦油 CO₂重整技术研究 进展[J]. 洁净煤技术,2023,29(12):1-10.
 MA Xiaoqian, LIAO Yanfen, CHEN Xinfei. Research progress on biomass pyrolysis tar CO₂ reforming technology [J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(12):1-10.
- [5] 赵荣洋,杨美玲,李杰,等. 生物质催化热解制油及油品改性 提质研究进展[J]. 洁净煤技术,2023,29(2):1-13.
 ZHAO Rongyang, YANG Meiling, LI Jie, et al. Research progress on biomass catalytic pyrolysis to produce oil and oil modification and upgrading[J]. Clean Coal Technology,2023,29(2):1-13.
- [6] 蒋丽群,岳元茂,徐禄江,等.预处理促进木质纤维素快速热 解生成左旋葡聚糖[J].化工学报,2021,72(4):1825-1832.
 JIANG Liqun, YUE Yuanmao, XU Lujiang, et al. Pretreatment promotes rapid pyrolysis of lignocellulose to generate levoglucosan
 [J]. CIESC Journal, 2021, 72(4):1825-1832.
- [7] 蒋丽群,郑安庆,王小波,等. 生物质定向快速热解制备左旋 葡聚糖和芳烃的研究进展[J].新能源进展,2018,6(5): 402-409.

JIANG Liqun, ZHENG Anqing, WANG Xiaobo, et al. Research progress on the preparation of levoglucosan andaromatic hydrocarbons by directed rapid pyrolysis of biomass[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2018, 6(5): 402-409. [8] 徐飞翔,赵增立,郑安庆,等.碳基固体酸催化纤维素热解制 备左旋葡聚糖和左旋葡萄糖酮[J].化工学报,2022,73(3): 1166-1172.
XU Feixiang, ZHAO Zengli, ZHENG Anqing, et al. Carbon based solid acid catalyzed pyrolysis of cellulose to prepare levoglu-

cosan and levoglucosone [J]. CIESC Journal, 2022, 73 (3): 1166–1172.

- [9] ROVER M R, AUI A, WRIGHT M M, et al. Production and purification of crystallized levoglucosan from pyrolysis of lignocellulosic biomass[J]. Green Chemistry, 2019,21(21):5980-5989.
- [10] LAKSHMANAN C M, HOELSCHER H E. Production of levoglucosan by pyrolysis of carbohydrates pyrolysis in hot inert gas stream[J]. Starch-Stärke, 1970, 22(8):261-264.
- [11] BERGAUFF M A, WARD T J, NOONAN C W, et al. Urinary levoglucosan as a biomarker of wood smoke: Results of human exposure studies[J]. Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology, 2010, 20(4):385-392.
- [12] 钱乐,蒋丽群,岳元茂,等.催化热解生物质生成左旋葡聚糖 酮的研究进展[J].化工学报,2020,71(12):5376-5387.
 QIAN Le, JIANG Liqun, YUE Yuanmao, et al. Research progress on catalytic pyrolysis of biomass to produce levoglucosanone[J]. CIESC Journal, 2020,71(12):5376-5387.
- [13] LI Z, SU K, REN J, et al. Direct catalytic conversion of glucose and cellulose[J]. Green Chemistry, 2018, 20(4):863-872.
- [14] FLOURAT A, PERU A, TEIXEIRA A, et al. Chemo-enzymatic synthesis of key intermediates (S) -γ-hydroxymethyl-α, βbutenolide and (S) -γ-hydroxymethyl -γ-butyrolactone via lipase-mediated Baeyer - Villiger oxidation of levoglucosenone [J]. Green Chemistry, 2015, 17(1):404-412.
- [15] HUANG X, LIU T, WANG J, et al. Selective hydrogenation of levoglucosenone over Pd/C using formic acid as a hydrogen source [J]. Journal of the Energy Institute, 2020, 93 (6): 2505-2510.
- [16] MENG X, PU Y, LI M, et al. A biomass pretreatment using cellulose-derived solvent Cyrene [J]. Green Chemistry, 2020, 22 (9):2862-2872.
- [17] ZHANG J, WHITE G B, RYAN M D, et al. Dihydrolevoglucosenone (Cyrene) as a green alternative to N, N-dimethylformamide (DMF) in MOF synthesis[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(12):7186-7192.
- DOBELE G, ROSSINSKAJA G, TELYSHEVA G, et al. Levoglucosenone: A product of catalytic fast pyrolysis of cellulose[J].
 Progress in Thermochemical Biomass Conversion, 2001: 1500 – 1508.
- [19] LUSI A, HU H, BAI X. Producing high yield of levoglucosan by pyrolyzing nonthermal plasma – pretreated cellulose [J]. Green Chemistry, 2020, 22(6):2036–2048.
- [20] ZHANG B, LENG E, WANG P, et al. Effect of reducing ends on the pyrolysis characteristics and product distribution of cellulose[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 114:119-126.
- [21] ZHOU X, NOLTE M W, SHANKS B H, et al. Experimental and mechanistic modeling of fast pyrolysis of neat glucose -

2024年第2期

based carbohydrates. 2. Validation and evaluation of the mechanistic model [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014,53(34):13290-13301.

- [22] SHAFIZADEH F. Introduction to pyrolysis of biomass[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1982, 3(4):283-305.
- [23] YANG Z, LIU X, YANG Z, et al. Preparation and formation mechanism of levoglucosan from starch using a tubular furnace pyrolysis reactor [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 102:83-88.
- [24] WESTERHOF R J M, OUDENHOVEN S, MARATHE P S, et al. The interplay between chemistry and heat/mass transfer during the fast pyrolysis of cellulose [J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2016, 1(5):555-566.
- [25] KWON G, KIM D, KIMURA S, et al. Rapid-cooling, continuous-feed pyrolyzer for biomass processing: Preparation of levoglucosan from cellulose and starch[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 80(1):1-5.
- [26] JIANG L, WU N, ZHENG A, et al. The integration of dilute acid hydrolysis of xylan and fast pyrolysis of glucan to obtain fermentable sugars[J]. Biotechnology for Biofuels, 2016,9:1-10.
- [27] JIANG L, ZHENG A, ZHAO Z, et al. Comprehensive utilization of glycerol from sugarcane bagasse pretreatment to fermentation
 [J]. Bioresource Technology, 2015, 196:194-199.
- [28] OUDENHOVEN S, WESTERHOF R J M, ALDENKAMP N, et al. Demineralization of wood using wood-derived acid: Towards a selective pyrolysis process for fuel and chemicals production [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 103:112-118.
- [29] HAMID A H, ALI L, SHITTU T, et al. Transformation of levoglucosan into liquid fuel via catalytic upgrading over Ni – CeO₂ catalysts[J]. Molecular Catalysis,2023,547:113382.
- [30] JEANLOZ R W, RAPIN A M, HAKOMORI S-I. Partial Esterification of 1, 6-Anhydro-β-D-glucopyranose1[J]. The Journal of Organic Chemistry, 1961, 26(10): 3939-3946.
- [31] WAN Y, ZHANG L, CHEN Y, et al. One-pot synthesis of gluconic acid from biomass - derived levoglucosan using a Au/ Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ catalyst[J]. Green Chemistry, 2019, 21(23): 6318-6325.
- [32] PAULSEN A D, METTLER M S, DAUENHAUER P J. The role of sample dimension and temperature in cellulose pyrolysis [J]. Energy & Fuels, 2013, 27(4):2126-2134.
- [33] METTLER M S, MUSHRIF S H, PAULSEN A D, et al. Revealing pyrolysis chemistry for biofuels production: Conversion of cellulose to furans and small oxygenates [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(1):5414-5424.
- [34] HUANG X, KUDO S, ASANO S, et al. Improvement of levoglucosenone selectivity in liquid phase conversion of cellulose – derived anhydrosugar over solid acid catalysts [J]. Fuel Processing Technology, 2021, 212:106625.
- [35] CAO F, SCHWARTZ T J, MCCLELLAND D J, et al. Dehydration of cellulose to levoglucosenone using polar aprotic solvents
 [J]. Energy & Environmental Science, 2015,8(6):1808-1815.
- [36] CAO Q, YE T, LI W, et al. Dehydration of saccharides to anhydro-sugars in dioxane: Effect of reactants, acidic strength and

water removal in situ [J]. Cellulose, $2020, 27(\,17)$:9825–9838.

- [37] DE SOUZA P M, DE SOUSA L A, NORONHA F B, et al. Dehydration of levoglucosan to levoglucosenone over solid acid catalysts. Tuning the product distribution by changing the acid properties of the catalysts[J]. Molecular Catalysis,2022,529:112564.
- [38] OYOLA-RIVERA O, HE J, HUBER G W, et al. Catalytic dehydration of levoglucosan to levoglucosenone using Brønsted solid acid catalysts in tetrahydrofuran [J]. Green Chemistry, 2019, 21 (18):4988-4999.
- [39] HUANG X, KUDO S, ASANO S, et al. Improvement of levoglucosenone selectivity in liquid phase conversion of cellulose – derived anhydrosugar over solid acid catalysts [J]. Fuel Processing Technology, 2021, 212:106625.
- [40] HE J, LIU M, HUANG K, et al. Production of levoglucosenone and 5 - hydroxymethylfurfural from cellulose in polar aprotic solvent - water mixtures [J]. Green Chemistry, 2017, 19 (15): 3642-3653.
- [41] TANG G, HUANG X, XU A, et al. Continuous production of levoglucosenone from levoglucosan over SO₃H functionalized resin
 [J]. Industrial Crops and Products, 2022, 189:115777.
- [42] ABDILLA R M, RASRENDRA C B, HEERES H J. Kinetic studies on the conversion of levoglucosan to glucose in water using Brønsted acids as the catalysts [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(9);3204-3214.
- BLANCO P H, LAD J B, BRIDGWATER A V, et al. Production of glucose from the acid hydrolysis of anhydrosugars [J].
 ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6 (10): 12872-12883.
- [44] SANTHANARAJ D, ROVER M R, RESASCO D E, et al. Gluconic acid from biomass fast pyrolysis oils: Specialty chemicals from the thermochemical conversion of biomass [J]. ChemSus-Chem, 2014, 7(11):3132-3137.
- [45] ABDILLA-SANTES R, RASRENDRA C, WINKELMAN J, et al. Conversion of levoglucosan to glucose using an acidic heterogeneous Amberlyst 16 catalyst: Kinetics and packed bed measurements [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, 152:193-200.
- [46] KÄLDSTRÖM M, KUMAR N, SALMI T, et al. Levoglucosan transformation over aluminosilicates[J]. Cellulose Chemistry and Technology, 2010, 44(4):203.
- [47] KURITANI Y, SATO K, DOHRA H, et al. Conversion of levoglucosan into glucose by the coordination of four enzymes through oxidation, elimination, hydration, and reduction [J]. Scientific Reports, 2020, 10(1):20066.
- [48] KUDO S, HUANG X, SAKAI S, et al. Hydrolysis of Anhydrosugars over a Solid Acid Catalyst for Saccharification of Cellulose via Pyrolysis[J]. Key Engineering Materials, 2022, 932;3-10.
- [49] LIAN J, GARCIA-PEREZ M, CHEN S. Fermentation of levoglucosan with oleaginous yeasts for lipid production [J]. Bioresource Technology, 2013, 133:183–189.
- [50] LINGER J G, HOBDEY S E, FRANDEN M A, et al. Conversion of levoglucosan and cellobiosan by Pseudomonas putida KT2440
 [J]. Metabolic Engineering Communications, 2016, 3:24-29.

- [51] KÄLDSTRÖM M, KUMAR N, HEIKKILÄ T, et al. Formation of furfural in catalytic transformation of levoglucosan over mesoporous materials[J]. ChemCatChem, 2010, 2(5):539-546.
- [52] KÄLDSTRÖM M, KUMAR N, HEIKKILÄ T, et al. Transformation of levoglucosan over H-MCM-22 zeolite and H-MCM-41 mesoporous molecular sieve catalysts[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(5):1967-1976.
- [53] CHEN S, WOJCIESZAK R, DUMEIGNIL F, et al. How catalysts and experimental conditions determine the selective hydroconversion of furfural and 5 – hydroxymethyl furfural [J]. Chemical Reviews, 2018, 118(22):11023-11117.
- [54] FERRAZ C P, ZIELINSKI M, PIETROWSKI M, et al. Influence of support basic sites in green oxidation of biobased substrates using Au-promoted catalysts [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(12):16332-16340.
- [55] HU X, WU L, WANG Y, et al. Mediating acid-catalyzed con-

version of levoglucosan into platform chemicals with various solvents[J]. Green Chemistry, 2012,14(11):3087-3098.

- [56] LIU D, KIM K H, SUN J, et al. Cascade production of lactic acid from universal types of sugars catalyzed by lanthanum triflate [J]. ChemSusChem, 2018, 11(3):598-604.
- [57] YIN W, TANG Z, VENDERBOSCH R H, et al. A one-step synthesis of C6 sugar alcohols from levoglucosan and disaccharides using a Ru/CMK-3 catalyst[J]. ACS Catalysis, 2016,6(7):4411-4422.
- [58] HILTEN R, WEBER J, KASTNER J R. Continuous catalytic esterification and hydrogenation of a levoglucosan/acetic acid mixture for production of ethyl levulinate/acetate and valeric biofuels[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(11):9480-9489.
- [59] WARD D D, SHAFIZADEH F. Some esters of levoglucosan[J]. Carbohydrate Research, 1982, 108(1):71-79.