生物质转化制糠醛及其应用

殷艳飞，房桂干，施英乔，邓拥军

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所；生物质化学利用国家工程实验室；国家林业局林产化学工程重点开放性实验室；江苏省生物质能源与材料重点实验室；中国林业科学研究院制浆造纸研究开发中心，江苏南京210042)

摘要：在一步法糠醛生产技术的基础上重点对两步法糠醛生产技术，糠醛生产流程及糠醛的应用进行了综述。由于两步法糠醛生产技术结合两段水解工艺，在生产糠醛的同时可获得燃料乙醇，得率可以达到70%以上，同时提高了原料的利用率。所以两步法必将成为糠醛生产的重要研究方向。

糠醛是一种由生物质水解得到的重要的有机化工原料，是一种可再生的、绿色的化工产品。被广泛应用在食品、医药、农药和化工等领域，并能合成制取可生物降解的高分子材料。1832年，德国化学家Doebernier在利用硫酸作用于糖和淀粉制取甲酸时，意外发现了糠醛。随后，人们对其物理化学性质及合成方法进行了深入的研究。1922年，美国Quakeroats公司以燕麦壳为原料实现了糠醛的工业化生产，糠醛收率可达52.26%。20世纪后期，廉价的石油使得糠醛的生产出现了停滞。近些年来，世界石油价格猛涨，能源危机四起，出现了生物质精炼技术和低碳经济理念，人们再度重视利用可再生的农林剩余物生产高附加值的糠醛，并发展其下游产品。

1糠醛生产技术的发展

按高聚糖水解和形成糠醛的过程可把制取糠醛的方法分为一步法和两步法。一步法是半纤维素水解生产戊糖和戊糖脱水环化生成糠醛两个反应过程在同一个反应器内一次完成。由于一步法的设备投资少，操作简单，小液比生产时残渣含水量低，可直接用做锅炉燃料产生蒸汽，于是在糠醛工业中得到了广泛的应用。但是，一步法生产工艺生产过程中使用蒸汽气提移出糠醛，蒸汽消耗量大，存在糠醛收率低、废水废气污染严重等问题。随着生物质化学利用的发展，注重了原料综合利用和环境

保护，结合两段水解法，又重新提出了两步法糠醛生产工艺，重点是分离原料中的纤维素和半纤维素，然后分别加以利用。两步法是原料中的半纤维素水解生成戊糖和戊糖在较高温度条件下脱水环化生成糠醛在两个不同的反应器中完成。过滤后的残渣再经水解、发酵得到乙醇；利用残渣生产纸浆。

1.1一步法糠醛生产技术

一步法糠醛生产工艺因其设备投资少，易于操作，在糠醛工业中得到了广泛的应用。经过近几十年发展，糠醛的生产工艺和技术都有了很大的提高，从最初的单锅蒸煮，发展到多锅串联以及连续生产工艺。根据催化剂种类的不同主要包括盐酸法、硫酸法、改良硫酸法、醋酸法、无机盐法5类。但是由于这些生产工艺多采用水蒸气气提法移出反应中生成的糠醛，蒸汽消耗量大，原料利用率低。

1.2两步法糠醛生产工艺

两步法糠醛生产工艺较为复杂，设备投资较高，但是糠醛收率能达到70%(相对于理论值，下同)以上，可以显著提高经济效益。随着糠醛工业的发展以及原料综合利用要求的提高，积极发展两步法糠醛生产技术具有重要的经济和环保意义。

1945年，Dunning等最先对两步法糠醛生产工艺作了研究。他们用玉米芯作原料，硫酸作催化剂。第一步在硫酸5.8%，98℃下反应129min后，戊糖收率可达到95%以上。第二步戊糖溶液经硫酸催化脱水环化制得糠醛，糠醛的收率可达69%。水解后的残渣纤维素用8%的硫酸在120℃左右水解约8min，葡萄糖的收率达到90%，最后得到的葡萄糖溶液经发酵可转化为乙醇。

1984年，Singh等在以往研究的基础上对两步法糠醛生产工艺进行了改进。他们用蔗渣作原料，醋酸作催化剂，最大程度地水解半纤维素，而弱化对纤维素的水解。第一步用0.8%的醋酸，在220℃下水解95min，可得到26.4%的戊糖溶液。第二步对滤液先用1%的醋酸在210℃反应160min，后在220℃反应140min，糠醛产率为10.5%。滤渣主要为纤维素和木质素，首先用1%硫酸作催化剂，在220℃下反应，纤维素水解可得61.3%的葡萄糖溶液，而剩余残渣中的木质素用来生产苯和苯酚。1985年，Sproull等为了提高糠醛生产的得率，用有机溶剂萃取法生产糠醛。

第一步在5%的硫酸和100°C低压蒸汽条件下处理原料，第二步将得到的戊糖溶液浓缩至20%，在4.5%硫酸、170°C条件下反应70min。与原来蒸汽蒸馏不同，用对硝基甲苯作萃取剂，糠醛收率可达到70%，滤渣用于水解生产乙醇，每生产1L糠醛能获得2L乙醇。1998年，Hdctor等对酸催化水解稻壳进行了研究，研究了酸的种类和浓度、原料粒度和液比对糠醛得率的影响，比较了一步法和两步法生产工艺，一步法在硫酸20%，125°C，0.152MPa下反应30min，糠醛产率仅为3.34%；而两步法生产过程中，使用15%的硫酸110°C下预水解30min，可以使糠醛产率达到10.5%，使用TiO2作催化剂后使糠醛产率提高到14.5%。

实验研究表明，第二步脱水过程的戊糖浓度和酸浓度是影响糠醛得率的主要因素，而适当使用固体助催化剂会使糠醛得率增加。此项研究中探讨了不同固体助催化剂对糠醛收率的影响，将糠醛得率提高到一个新的水平。2006年，Karmia等对稻秆两段稀酸水解进行了研究，主要研究了高温、加压条件下两段稀酸水解的木糖、葡萄糖的得率；测定了两段水解过程中糠醛、羟甲基糠醛和醋酸的得率。当一段水解条件为压力1.5MPa，反应10min，二段水解压力3MPa，反应3min条件下，可获得最大葡萄糖收率46.6%；而一段压力1.5MPa，反应10min，二段压力2.5MPa，反应3min条件下，可获得最高木糖收率78.9%。此过程中副产物糠醛和羟甲基糠醛得率都不高。此项研究用加压使原料水解，既缩短了反应周期，也降低了副产物的形成，提高了木糖和葡萄糖的纯度，有利于后续木糖脱水环化生产糠醛或者葡萄糖发酵生产乙醇。

我国对两步法生产糠醛的研究较少。1994年，李战强等研究了麦草为原料同时制备糠醛和纸浆的新工艺。第一步半纤维素水解的最佳工艺条件：100°C，4%~5%的硫酸下反应4h，使半纤维素的水解率达到92.5%；第二步用溶剂萃取法提取糠醛，研究了反应温度对戊糖转化率的影响，结果表明，在戊糖起始浓度1.3mol/L，溶剂与戊糖溶液体积比2：1，165°C下反应70min，可使戊糖收率达到58%。最后对提取糠醛后的残渣进行制浆造纸实验，此法不仅原料利用率高，而且所抄纸张基本符合国家颁布的技术指标。2007年，李凭力等对木糖制备糠醛的工艺进行了研究，认为第二步戊糖脱水环化是提高糠醛产率的关键，重点研究了温度、木糖初始浓度和醋酸浓度对戊糖脱水环化过程的影响。结果表明，在木糖初始浓度0.533mol/L，醋酸浓度0.583mol/L，温度180°C时，糠醛收率达到最高值81%。

综上所述，在糠醛工业的发展中，两步法生产工艺不仅可以使糠醛收率达到70%以上，同时可以将副产物葡萄糖发酵生产乙醇，与一步法相比，可以显著提高原料利用率和生产效益。

2糠醛生产流程

2.1糠醛一步法生产流程

我国目前生产糠醛多采用中压直接酸水解法，图1为木质纤维原料一步法生产糠醛的工艺流程示意图。木质纤维原料经破碎后与酸混合，用蒸汽蒸煮，然后以纯碱中和剩余的酸溶液，糠醛蒸汽经冷凝后，再经共沸、蒸馏、冷凝、静置、分层得粗糠醛，最后再用纯碱中和、静置分层、抽真空精制而得糠醛。

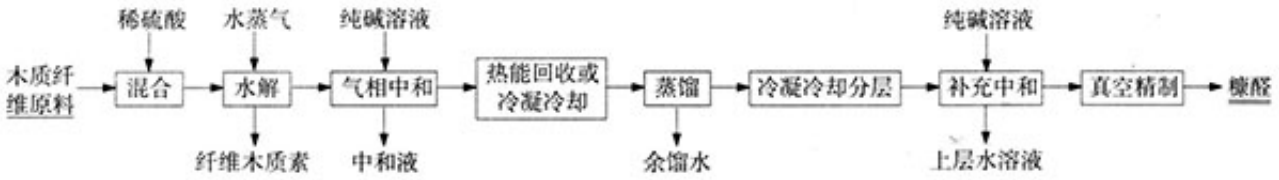

图 1 一步法糠醛生产工艺流程示意图

Fig. 1 One step furfural production process

由图1可以看出，在一步法生产过程中蒸煮过后会产生大量的残渣；糠醛水溶液蒸馏，冷凝过程中还会产生大量的废液，这些残渣和废液如果不加以利用不仅会对环境产生污染，而且降低了原料的利用率。

2.2糠醛两步法生产流程

为了使植物纤维原料中的半纤维素和纤维素得到充分利用，结合两段

水解法，美国raven生物燃料公司提出了如下糠醛生产流程(图2)。此生产工艺中，第一段首先使用有机溶剂乙醇脱除半纤维素和木质素形成黑液，黑液经过滤得戊糖溶液和残渣木质素，戊糖溶液用于第二步脱水环化生产糠醛；而第二段主要是纤维素糖化发酵生产乙醇。

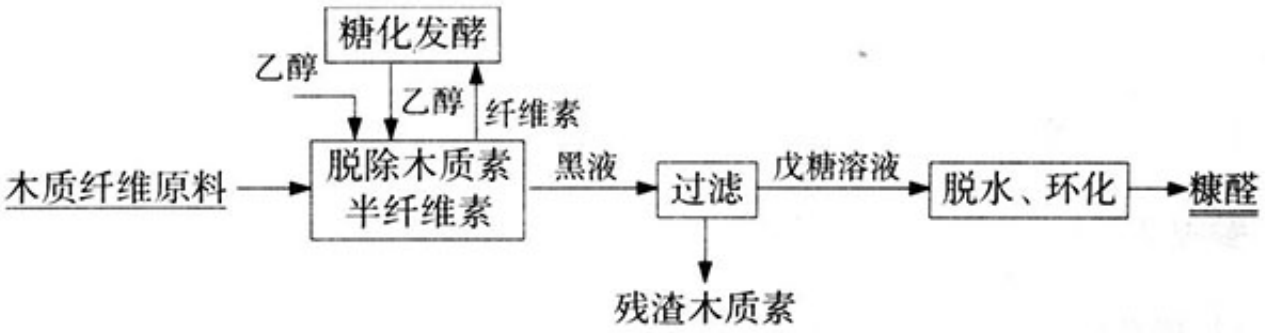

图 2 两步法糠醛生产工艺流程示意图

Fig 2 Two-step furfural production process

3糠醛的应用

糠醛又名呋喃甲醛，是无色透明的液体，有杏仁样的气味，闪点60°C，熔点-36.5°C，沸点161.1°C，相对密度1.16，微溶于冷水，溶于热水、乙醇、乙醚和苯，在空气中氧化逐渐变为黄色至棕褐色。由于它含有一个呋喃环和一个醛基，可以通过氧化、氢化、缩合等反应制取大量的衍生物。糠醛主要用于制造糠醇、呋喃树脂和选择性溶剂，还有一部分用于医药、农药等。

3.1糠醛加氢制糠醇

糠醇又名呋喃甲醇，为无色、具有特殊气味、易流动的液体，是糠醛最主要的下游产品之一，全世界生产的糠醛有50%用于生产糠醇，它具有羟甲基的特性，可发生聚合、羟甲基化、烷氧基化等多种化学反应，主要用于制备呋喃树脂，用作汽车、拖拉机等内燃机铸造工业的热射芯盒、砂黏合剂，以提高铸件质量和促进铸造过程的机械化和自动化，此外还可用作呋喃树脂、清漆、颜料的溶剂和火箭燃料，用于合成营养药物果糠酸钙的中间体乙酰丙酸等。另外糠醇还可以用来生产四氢糠醇，它的溶解能力很强，一般用作树脂和燃料的溶剂。

3.2糠醛加氢制呋喃、四氢呋喃

糠醛经过真空精馏、脱羰基等可以制得呋喃，呋喃加氢可制得四氢呋喃。呋喃是一种重要的化学合成原料，可用于制备四氢呋喃、药物、除草剂、稳定剂和洗涤剂等。而四氢呋喃是一种重要的有机化工原料，用于制备丁二烯、涤纶、聚丁二醚醇、四氢噻吩等，还是一种良好的溶剂，参与格氏反应、聚合反应、酯化反应和缩合反应等，另外四氢呋喃还可以发生自聚及共聚反应，制取聚醚型聚氨酯弹性体。

3.3糠醛在食品、医药、农药、香料、树脂及纤维合成方面的应用

糠醛氧化生成的糠酸和还原生成的糠醇都可用作防腐剂，它们也都是合成高级防腐剂的原料；以糠醛为原料已合成了200多种医药和农药产品，广泛用作灭菌剂、杀虫剂、杀螨剂和呋喃抗癌药等；在合成香料方面，以糠醛为原料直接或间接合成的香料产品达数百种，它们作为香味修饰剂和增香剂广泛应用于食品、饮料、化妆品等行业；用糠醛作原料可合成多种耐高温、机械强度好、电绝缘性优良并耐强酸、强碱和大多数溶剂腐蚀的树脂；糠醛还是合成各种尼龙和呋喃涤纶的原料，糠醛以锌-铬-
钼催化剂脱羰基再加氢得四氢呋喃，其与一氧化碳可合成己二酸，再用己二酸合成己二胺，最终生产尼龙66。

3.4糠醛用于合成可生物降解的高分子化合物

2009年，Jennings等用糠醛合成可生物降解的高分子聚合物，他们用紫外线激发糠醛的衍生物呋喃和5-溴-2-糠醛，通过光化学反应合成联二呋喃，这种化合物可用来合成具有良好的机械性能和热阻性质的可生物降解的高分子化合物。实验研究表明这.种方法可使联二呋喃得率达到50%~60%，另外他们还将对脱保护的联二呋喃转化成乙醇的实验进行研究。

4展望

传统的一步法生产糠醛虽然工艺比较成熟，但是得率较低，原料得不到充分的利用、污染严重。先进的两步法糠醛生产技术，在生产糠醛的同时获得燃料乙醇，是糠醛工业发展的必然趋势。随着世界能源危机的出现，为了应对煤炭、石油资源的日渐枯竭，利用可再生的生物质原料制取化工产品和能源将越来越被重视，在中国发展生物质化学品也存在着巨大的潜力和战略机遇。而且随着经济的发展，环境保护意识的加强，对生物质能的合理、高效开发利用，必然愈来愈受到人们的重视。因此，科学地利用生物质能，对生物质资源进行综合利用，生产一系列高附加值的产品，具有重要的经济和环保意义。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/89524.html