



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106928285 B

(45) 授权公告日 2022. 02. 08

(21) 申请号 201710092409.4

CN 102471694 A,2012.05.23

(22) 申请日 2017.02.21

WO 2016039996 A1,2016.03.17

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 102816187 A,2012.12.12

申请公布号 CN 106928285 A

CN 103524570 A,2014.01.22

审查员 李洪雪

(43) 申请公布日 2017.07.07

(73) 专利权人 华北电力大学

地址 102206 北京市昌平区回龙观镇北农
路2号华北电力大学

(72) 发明人 陆强 叶小宁 王昕 郭浩强

彭立 董长青 杨勇平

(51) Int.Cl.

C07H 3/10 (2006.01)

C07H 1/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 102532206 A,2012.07.04

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种生物质催化热解制备左旋葡萄糖酮的方法

(57) 摘要

本发明属于生物质能的利用领域,具体涉及一种生物质催化热解制备左旋葡萄糖酮的方法。本发明是以生物质基磷酸活化活性炭为催化剂,通过和生物质机械混合,在惰性无氧条件下于250~470℃进行快速热解,对热解气进行冷凝后即可得到富含左旋葡萄糖酮的液体产物。生物质基磷酸活化活性炭催化热解生物质的热解产物中,左旋葡萄糖酮的产率和纯度都较高;此外,热解生成的固体焦炭和催化剂的混合物可以作为炭源继续用于制备活性炭;通过使用价格低廉且可以二次利用的生物质基磷酸活化活性炭,可以有效降低生产成本和减少污染,是制备左旋葡萄糖酮经济而有效的方法。

1. 一种生物质催化热解制备左旋葡萄糖酮的方法,其特征在于,以生物质基磷酸活化活性炭为催化剂,木质纤维素类生物质为原料,将催化剂和生物质按照质量比 (5:1) ~ (1:10) 进行机械混合,在惰性无氧条件下,于250 ~ 470℃进行快速热解反应,热解反应的时间不超过50s,收集热解气,冷凝得到富含左旋葡萄糖酮的液体产物;所述催化剂制备方法如下:

生物质原料经破碎至粒径1mm以下,室温下在10 ~ 80wt%浓度的磷酸溶液中浸渍0.5 ~ 2h,并在温度110℃下干燥12 ~ 24h除去自由水分,控制原料中磷酸的负载量为5 ~ 70wt%;将预处理后的生物质材料在惰性氛围下活化;冷却后利用去离子水洗涤至中性,干燥后即得到生物质基磷酸活化活性炭。

2. 根据权利要求1所述的一种生物质催化热解制备左旋葡萄糖酮的方法,其特征在于,所述活化过程的升温速率为5 ~ 20℃/min,活化温度为350 ~ 750℃,活化时间为0.5 ~ 5h。

3. 根据权利要求1所述的一种生物质催化热解制备左旋葡萄糖酮的方法,其特征在于,所述洗涤用去离子水的温度为40 ~ 80℃。

4. 根据权利要求1所述的一种生物质催化热解制备左旋葡萄糖酮的方法,其特征在于,所述生物质原料为木质纤维素类生物质和碳水化合物的混合物。

5. 根据权利要求1所述的一种生物质催化热解制备左旋葡萄糖酮的方法,其特征在于,所述木质纤维素类生物质包括木材、农作物秸秆、竹材或草本类生物质。

6. 根据权利要求1所述的一种生物质催化热解制备左旋葡萄糖酮的方法,其特征在于,所述惰性无氧条件是指反应中的载气为氮气或氩气。

7. 根据权利要求1所述的一种生物质催化热解制备左旋葡萄糖酮的方法,其特征在于,所述热解反应的升温速率高于100℃/s。

一种生物质催化热解制备左旋葡萄糖酮的方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物质能的利用领域,具体涉及一种生物质催化热解制备左旋葡萄糖酮的方法。

背景技术

[0002] 左旋葡萄糖酮(LG0,1,6-脱水-3,4-二脱氧-β-D-吡喃糖烯-2-酮)是生物质热解过程中纤维素以及部分半纤维素发生脱水反应而形成的一种重要的脱水糖衍生物;其具有很高的反应活性,是有机合成的重要原料,具有很高的应用价值。

[0003] 左旋葡萄糖酮自1973年首次发现至今已有40余年,但由于其在生物质常规热解过程中产率很低,纯化困难,导致市场价格高昂,限制了它在有机合成中的应用。前人的研究已经证明,在纤维素或生物质热解过程中,引入合适的酸催化剂,对于左旋葡萄糖酮的生成具有显著的促进作用,目前已报道的有效催化剂包括液体酸(磷酸、硫酸)、离子液体、固体酸(固体磷酸、固体超强酸)等。然而上述催化剂中,液体酸等催化剂需要通过繁琐的预处理过程负载至纤维素或生物质原料上;而离子液体不仅价格昂贵而且热稳定性很差。更重要的是,上述酸催化剂都具有很强的酸性,在热解过程中由于水蒸气的存在,都容易发生酸性位的流失,进入热解液体产物中,以催化剂的形式促进左旋葡萄糖酮在热解液体中的二次反应,致使左旋葡萄糖酮难以稳定存在。此外,经过催化热解反应后,催化剂和焦炭混合在一起,催化剂难以回收利用,同时也影响焦炭的使用。而且这些强酸性催化剂的大量使用,也容易造成环境污染等问题。因此,提供一种新型绿色无污染的左旋葡萄糖酮的制备方法,实现环保、低成本、高效率地制备左旋葡萄糖酮已成为当务之亟。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种生物质催化热解制备左旋葡萄糖酮的方法。

[0005] 根据本发明提供的方法,是以生物质基磷酸活化活性炭为催化剂,木质纤维素类生物质为原料,将催化剂和生物质按照质量比(5:1)~(1:10)进行机械混合,在惰性无氧条件下,于250~470℃进行快速热解反应,收集热解气,热解反应的时间不超过50s,冷凝得到富含左旋葡萄糖酮的液体产物。

[0006] 所述生物质基磷酸活化活性炭的制备方法如下:

[0007] 生物质原料经破碎至粒径1mm以下,室温下在10~80wt%浓度的磷酸溶液中浸渍0.5~2h,并在110℃下干燥12~24h除去自由水分,控制原料中磷酸的负载量为5~70wt%;将预处理后的生物质材料在惰性氛围下活化;冷却后利用去离子水洗涤至中性,干燥后即得到生物质基磷酸活化活性炭。

[0008] 优选的,所述活化过程的升温速率为5~20℃/min,活化温度为350~750℃,活化时间为0.5~5h。

[0009] 优选的,所述去离子水洗涤的温度为40~80℃。

[0010] 优选的,所述生物质原料为木质纤维素类生物质和碳水化合物的混合物。

[0011] 所述木质纤维素类生物质包括木材、农作物秸秆、竹材或草本类生物质。

[0012] 所述惰性无氧条件是指反应中的载气为氮气或氩气,当然,也包括除氮气或氩气之外的其它惰性气体。

[0013] 所述热解反应的升温速率高于100℃/s。

[0014] 本发明的有益效果为:

[0015] 本发明以生物质基磷酸活化活性炭为催化剂,通过与生物质原料机械混合后在较低温度下进行催化热解,能够获得富含左旋葡萄糖酮的液体产物。活性炭是一种常见且广泛使用的炭基材料,其制备方法主要包括物理活化法、化学活化法以及物理化学联合活化法,磷酸活化是一种常见的化学活化制备活性炭的方法,因此本发明所选用的催化剂常见易得,成本低廉;此外,本发明所选用活性炭由生物质原料制取,因此还具有绿色环保与环境友好的特点。与各种强酸性催化剂相比,活性炭的优势明显。

[0016] 本发明最大的有益效果还在于避免了使用强酸性催化剂来制备左旋葡萄糖酮。采用前人报道的强酸性催化剂(硫酸、离子液体、固体超强酸等)制备左旋葡萄糖酮,不仅会带来环境污染等问题,更重要的是在催化热解生物质的过程中,由于热解过程中大量水蒸气的存在,致使催化剂或催化剂上的酸性位点发生流失,这些流失的酸性物质最终随同热解气一起冷凝进入液体产物中,由于酸性物质具有极强的催化性能,会以催化剂的形式促进液体产物中左旋葡萄糖酮的二次反应,导致左旋葡萄糖酮的损失,也给热解液体产物的保存带来了极大的困难。相比于上述强酸性催化剂(通过大量的酸性位点来实现催化热解制备左旋葡萄糖酮),磷酸活化活性炭接近于中性(活性炭制备过程中有着水洗步骤,可将磷酸及其衍生物洗除,因此活性炭上不再含有磷酸物种),其主要依靠少量的酸性位点(C-O-P和C-P等官能团)实现左旋葡萄糖酮的高效选择性制备。磷酸活化活性炭和前述强酸性催化剂,无论是在化学组成还是在催化机理方面,都有显著差异;磷酸活化活性炭作为一种中性催化剂,依靠少量的C-O-P和C-P等活性位点,即可实现高选择性制备左旋葡萄糖酮,技术优势明显。更重要的是,磷酸活化活性炭催化热解生物质选择性热解制备左旋葡萄糖酮的产率和选择性,都高于已有报道的强酸性催化剂。

[0017] 此外,以活性炭为催化剂,使用还极为方便,只需要和生物质原料机械混合即可使用,避免了使用液体酸催化剂时的浸渍和干燥等繁琐且耗能的步骤。经过催化热解反应后,活性炭和生物质炭混合在一起,由于活性炭本身就是源自于生物质的炭材料,和生物质炭性质相似,不影响生物质炭的后续使用,而且该混合物亦可以作为活性炭的前驱物,继续活化后制备活性炭,用于催化热解生物质制备左旋葡萄糖酮。

具体实施方式

[0018] 本发明提供了一种生物质催化热解制备左旋葡萄糖酮的方法,下面结合具体实施方式对本发明做进一步说明。

[0019] 下述实施例中的百分含量如无特殊说明均为质量百分含量。

[0020] 实施例1

[0021] 以100g干燥的杨木(粒径为0.1-0.3mm)为原料,在70%浓度的磷酸溶液中浸渍1h,并在110℃下干燥18h除去自由水分,磷酸的负载量为45.8%,然后在惰性氛围下以10℃/

min的升温速率从室温升至500℃并恒温活化2h,冷却后利用60℃的去离子水洗涤至中性,干燥后即得到27g的生物质基磷酸活化活性炭。

[0022] 取10g上述生物质基磷酸活化活性炭研磨至平均粒径约为0.2mm,以杨木为原料(粒径为0.1-0.3mm),将两者进行机械混合,杨木和催化剂的质量比为5:1,然后将混合物料在330℃、升温速率大于500℃/s、氮气氛围下热解15s,获得液体产物的产率为43.6%,通过气相色谱分析其中左旋葡萄糖酮的含量,计算得知左旋葡萄糖酮的产率为8.5%。

[0023] 实施例2

[0024] 采用实施例1中制备的生物质基磷酸活化活性炭催化剂5g,研磨至平均粒径约为0.2mm,以松木为原料(粒径为0.1-0.3mm),将两者进行机械混合,松木和催化剂的质量比为4:1,然后将混合物料在300℃、升温速率大于500℃/s、氮气氛围下热解20s,获得液体产物的产率为41.6%,通过气相色谱分析其中左旋葡萄糖酮的含量,计算得知左旋葡萄糖酮的产率为9.9%。

[0025] 实施例3

[0026] 采用实施例1中制备的生物质基磷酸活化活性炭催化剂7g,研磨至平均粒径约为0.2mm,以玉米秆为原料(粒径为0.1-0.3mm),将两者进行机械混合,玉米秆和催化剂的质量比为3:1,然后将混合物料在310℃、升温速率大于500℃/s、氩气氛围下热解20s,获得液体产物的产率为41.9%,通过气相色谱分析其中左旋葡萄糖酮的含量,计算得知左旋葡萄糖酮的产率为8.2%。

[0027] 实施例4

[0028] 以50g干燥的甘蔗渣(粒径为0.1-0.3mm)为原料,在75%浓度的磷酸溶液中浸渍2h,并在110℃下干燥24h除去自由水分,磷酸的负载量为52.6%,然后在惰性氛围下以8℃/min的升温速率从室温升至450℃并恒温活化1.5h,冷却后利用65℃的去离子水洗涤至中性,干燥后即得到14g的生物质基磷酸活化活性炭。

[0029] 取8g上述生物质基磷酸活化活性炭研磨至平均粒径约为0.2mm,以甘蔗渣为原料(粒径为0.1-0.3mm),将两者进行机械混合,甘蔗渣和催化剂的质量比为2:1,然后将混合物料在350℃、升温速率大于1000℃/s、氮气氛围下热解15s,获得液体产物的产率为46.7%,通过气相色谱分析其中左旋葡萄糖酮的含量,计算得知左旋葡萄糖酮的产率为7.4%。

[0030] 实施例5

[0031] 采用实施例4中制备的生物质基磷酸活化活性炭催化剂3g,研磨至平均粒径约为0.2mm,以松木为原料(粒径为0.1-0.3mm),将两者进行机械混合,松木和催化剂的质量比为3:1,然后将混合物料在310℃、升温速率大于800℃/s、氮气氛围下热解15s,获得液体产物的产率为42.1%,通过气相色谱分析其中左旋葡萄糖酮的含量,计算得知左旋葡萄糖酮的产率为10.4%。

[0032] 实施例6

[0033] 采用实施例4中制备的生物质基磷酸活化活性炭催化剂4g,研磨至平均粒径约为0.2mm,以竹子为原料(粒径为0.1-0.3mm),将两者进行机械混合,竹叶和催化剂的质量比为5:1,然后将混合物料在290℃、升温速率大于600℃/s、氩气氛围下热解20s,获得液体产物的产率为38.5%,通过气相色谱分析其中左旋葡萄糖酮的含量,计算得知左旋葡萄糖酮的产率为8.0%。

[0034] 实施例7

[0035] 以200g干燥的松木(粒径为0.1-0.3mm)为原料,在60%浓度的磷酸溶液中浸渍1h,并在110℃下干燥12h除去自由水分,磷酸的负载量为40.2%,然后在惰性氛围下以15℃/min的升温速率从室温升至550℃并恒温活化2h,冷却后利用55℃的去离子水洗涤至中性,干燥后即得到55g的生物质基磷酸活化活性炭。

[0036] 取20g上述生物质基磷酸活化活性炭研磨至平均粒径约为0.2mm,以杨木为原料(粒径为0.1-0.3mm),将两者进行机械混合,杨木和催化剂的质量比为2:1,然后将混合物料在370℃、升温速率大于500℃/s、氮气氛围下热解10s,获得液体产物的产率为52.2%,通过气相色谱分析其中左旋葡萄糖酮的含量,计算得知左旋葡萄糖酮的产率为7.1%。

[0037] 实施例8

[0038] 采用实施例7中制备的生物质基磷酸活化活性炭催化剂5g,研磨至平均粒径约为0.2mm,以松木为原料(粒径为0.1-0.3mm),将两者进行机械混合,松木和催化剂的质量比为5:1,然后将混合物料在300℃、升温速率大于700℃/s、氮气氛围下热解20s,获得液体产物的产率为39.8%,通过气相色谱分析其中左旋葡萄糖酮的含量,计算得知左旋葡萄糖酮的产率为9.5%。

[0039] 实施例9

[0040] 采用实施例7中制备的生物质基磷酸活化活性炭催化剂10g,研磨至平均粒径约为0.2mm,以稻草为原料(粒径为0.1-0.3mm),将两者进行机械混合,稻草和催化剂的质量比为3:1,然后将混合物料在330℃、升温速率大于1000℃/s、氩气氛围下热解15s,获得液体产物的产率为44.3%,通过气相色谱分析其中左旋葡萄糖酮的含量,计算得知左旋葡萄糖酮的产率为8.1%。

[0041] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改,等同替换、改进等,均应包含在本发明的范围之内。