



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110627753 B

(45) 授权公告日 2021.06.22

---

(21) 申请号 201910870616.7 *C07C 51/00* (2006.01)  
(22) 申请日 2019.09.16 *C07C 51/47* (2006.01)  
(65) 同一申请的已公布的文献号 *C07C 59/185* (2006.01)  
    申请公布号 CN 110627753 A  
(43) 申请公布日 2019.12.31  
(73) 专利权人 中国科学院广州能源研究所  
    地址 510640 广东省广州市天河区五山能源路2号  
(72) 发明人 陈新德 陈雪芳 熊莲 黄超  
    张海荣  
(74) 专利代理机构 广州科粤专利商标代理有限公司 44001  
    代理人 蒋欢妹 莫瑶江  
(56) 对比文件  
    CN 104292193 A, 2015.01.21  
    CN 105884608 A, 2016.08.24  
    Tingwei Zhang, et al. Production of HMF from glucose using an Al<sup>3+</sup>-promoted acidic phenolformaldehyde resin catalyst. 《Catalysis Communications》. 2019, 第124卷第56-61页.  
    审查员 童瑶  
(51) Int. Cl.  
*C07D 307/50* (2006.01)  
    权利要求书1页 说明书4页

---

(54) 发明名称  
    一种循环制备乙酰丙酸和糠醛的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种循环制备乙酰丙酸和糠醛的方法,一锅法稀酸水解、超高交联吸附树脂吸附/脱附制备乙酰丙酸和糠醛,工艺简单、绿色环保,实现秸秆等木质纤维素直接水解制备乙酰丙酸和糠醛过程中稀酸废水的“零排放”,解决了现有技术秸秆等木质纤维素直接水解制备乙酰丙酸和糠醛过程中酸废水排放量大、产物分离提纯困难的问题。

1. 一种循环制备乙酰丙酸和糠醛的方法,其特征在于,该方法包括以下步骤:

(1) 木质纤维素原料粉碎,与稀酸溶液混合后于140~210℃下反应30~300min;对浆料抽滤,得到的固体残渣经多次洗涤,得木质素;所得滤液即为水解液;其中稀酸溶液的浓度为0.1~5wt%,木质纤维素原料与稀酸溶液的质量比为1:4~1:20;

(2) 按照水解液质量0.5~20wt%的添加量加入超高交联吸附树脂到步骤(1)得到的水解液中,然后置于温度为15~40℃的恒温摇床中振荡0.5~5h,过滤,收集吸附后的超高交联吸附树脂,废液回收,作为步骤(1)中水解用的稀酸溶液;所述超高交联吸附树脂为聚苯乙烯类、聚丙烯酸酯类、聚丙烯酰胺类超高交联吸附树脂中的一种以上,比表面积200~1000m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>,平均粒径0.25~0.80mm,含水量30~80%,平均孔径2~20nm;

(3) 采用10~50倍的低碳醇溶液对步骤(2)得到的吸附后的超高交联吸附树脂进行洗脱,脱附温度25~45℃,时间10~50min,过滤,得到再生后的超高交联吸附树脂和低碳醇洗脱液;所述低碳醇洗脱液经减压蒸馏分离乙酰丙酸、糠醛后循环使用;

(4) 将步骤(2)废液回收作为步骤(1)中水解用的稀酸溶液经循环2~20次得到的富含有机羧酸的废液100份,加入到质量份数为5~50份的醇溶液中于80~200℃进行酯化反应30~150min,所得产物利用减压蒸馏回收酯类化合物,剩余废水进一步应用于步骤(1)。

2. 根据权利要求1所述循环制备乙酰丙酸和糠醛的方法,其特征在于,所述木质纤维素原料包括甘蔗渣、小麦秸秆、玉米芯、玉米秸秆、水稻秸秆、棉花秆中的一种以上。

3. 根据权利要求1所述循环制备乙酰丙酸和糠醛的方法,其特征在于,所述的酸溶液为盐酸、硫酸、硝酸或磷酸中的一种以上和水的混合物。

4. 根据权利要求1所述循环制备乙酰丙酸和糠醛的方法,其特征在于,所述低碳醇溶液中低碳醇为甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇中的一种或几种,低碳醇浓度为40-75wt%。

## 一种循环制备乙酰丙酸和糠醛的方法

### 技术领域：

[0001] 本发明涉及一种循环制备乙酰丙酸和糠醛的方法。

### 背景技术：

[0002] 木质纤维素是地球上最丰富的生物质资源，其主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。其中，纤维素是葡萄糖单体连接形成的一类直链多糖化合物，经解聚后的葡萄糖可制备5-羟甲基糠醛，5-羟甲基糠醛进一步脱水可制备高附加值平台化合物乙酰丙酸。乙酰丙酸，亦成为果糖酸、左旋糖酸，同时含羰基、 $\alpha$ -氢和羧基的多官能团化合物，是一种重要的平台化合物，可用于塑料改性剂、医药、工业化学品、香料、溶剂、农药中间体、润滑油添加剂等各个行业。而半纤维素是主要由木糖和葡萄糖、半乳糖等连接形成的一类支链杂多糖化合物，经解聚的木糖可制备糠醛。糠醛化学性质活泼，是一种重要的有机化工产品，可以通过氧化、缩合等反应制取种类繁多的衍生物，广泛适用于合成塑料、医药、农药等工业。

[0003] 我国是传统的农业大国，每年产生秸秆类废弃物约9亿吨。因此，将秸秆通过化学转化方法制备重要的平台化合物乙酰丙酸和糠醛，具有广阔的应用前景。然而，在秸秆水解制备乙酰丙酸和糠醛的过程中，会形成一系列其他的化合物如甲酸、乙酸和5-羟甲基糠醛、酸溶木质素等。要得到纯度较高的乙酰丙酸和糠醛，必须对降解产物混合物进行分离纯化。中国发明专利CN107175136A公开了一种弱碱性阴离子交换树脂及利用其纯化乙酰丙酸的方法，该专利所提供的弱碱性阴离子交换树脂纯化乙酰丙酸的稀水解液时，不需要负压蒸馏，可以重生，具有交换容量高、交换速度快等优点。但同时我们也从该专利看到，弱碱性阴离子交换树脂在重生过程中需要使用盐酸和氢氧化钠溶液交替洗涤，因此该过程中会产生大量酸碱废液，造成环境负担。针对秸秆直接水解制备乙酰丙酸和糠醛过程中酸废水排放量大、产物分离提纯困难等缺点，迫切需要探索出一个绿色环保的制备乙酰丙酸和糠醛的方法。

### 发明内容：

[0004] 本发明的目的是提供一种循环制备乙酰丙酸和糠醛的方法，工艺简单、绿色环保，实现秸秆等木质纤维素直接水解制备乙酰丙酸和糠醛过程中稀酸废水的“零排放”，解决了现有技术秸秆等木质纤维素直接水解制备乙酰丙酸和糠醛过程中酸废水排放量大、产物分离提纯困难的问题。

[0005] 本发明是通过以下技术方案予以实现的：

[0006] 一种循环制备乙酰丙酸和糠醛的方法，该方法包括以下步骤：

[0007] (1) 木质纤维素原料粉碎，与稀酸溶液混合后于140~210℃下反应30~300min；对浆料抽滤，得到固体残渣经多次洗涤，即得木质素；所得滤液即为水解液；其中稀酸溶液的浓度为0.1~5wt%，木质纤维素原料与稀酸溶液的质量比为1:4~1:20；

[0008] (2) 按照水解液质量0.5~20wt%的添加量加入超高交联吸附树脂到步骤(1)得到的水解液中，然后置于温度为15~40℃的恒温摇床中振荡0.5~5h，过滤，收集吸附后的超

高交联吸附树脂,废液回收,作为步骤(1)中水解用的稀酸溶液;

[0009] (3) 采用10~50倍的低碳醇溶液对步骤(2)得到的吸附后的超高交联吸附树脂进行洗脱,脱附温度25~45℃,时间10~50min,过滤,得到再生后的超高交联吸附树脂和低碳醇洗脱液;所述低碳醇溶液洗脱液经减压蒸馏分离乙酰丙酸、糠醛后循环使用;

[0010] (4) 将步骤(2)滤液回收作为步骤(1)中水解用的稀酸溶液经循环2~20次得到的富含有机羧酸的废液100份,加入到质量份数为5~50份的醇溶液中于80~200℃进行酯化反应30~150min,所得产物利用减压蒸馏回收酯类化合物,剩余废水进一步应用于步骤(1)。

[0011] 所述木质纤维素原料包括甘蔗渣、小麦秸秆、玉米芯、玉米秸秆、水稻秸秆、棉花秆中的一种以上。

[0012] 所述超高交联吸附树脂为聚苯乙烯类、聚丙烯酸酯类、聚丙烯酰胺类超高交联吸附树脂中的一种以上,比表面积200~1000m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>,平均粒径0.25~0.80mm,含水量30~80%,平均孔径2~20nm。

[0013] 所述的酸溶液为盐酸、硫酸、硝酸或磷酸中的一种以上和水的混合物。

[0014] 所述低碳醇溶液为甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇中的一种或几种,或为甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇中的一种或几种和水的混合物,低碳醇浓度为40-75wt%。

[0015] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0016] (1) 本发明采用结构和性能可控的超高交联吸附树脂用于分离纯化水解液中的乙酰丙酸和糠醛,具有吸附容量高、快速等优势,同时超高交联吸附树脂使用低碳醇(甲醇、乙醇等)作为再生溶剂,绿色环保,且溶剂可以重复使用,具有分离工艺简便易行,高效快速、设备投资、运行成本低廉,废水排放量低,避免环境污染问题,是一种高效清洁的分离工艺。

[0017] (2) 建立秸秆一锅法稀酸水解、超高交联吸附树脂吸附/脱附制备乙酰丙酸和糠醛的绿色循环水解路线,针对分离乙酰丙酸、糠醛后的秸秆水解液仍然含有甲酸、乙酸等有机羧酸类物质,同时还含有水解时用的无机酸类物质,采用循环水解的方法,减少秸秆水解过程中需要的酸量,实现秸秆一锅法直接水解制备乙酰丙酸和糠醛工艺酸废水的“零排放”。

#### 具体实施方式:

[0018] 以下是对本发明的进一步说明,而不是对本发明的限制。

[0019] 实施例1:

[0020] (1) 玉米秸秆原料粉碎,与盐酸溶液混合后于210℃下反应300min;盐酸溶液的浓度为0.1wt%,秸秆原料与盐酸溶液的质量比为1:20。反应后对浆料抽滤,得到固体残渣经多次洗涤,即得木质素;所得滤液即为玉米秸秆水解液。

[0021] (2) 按照水解液质量0.5wt%的添加量将聚苯乙烯类超高交联吸附树脂(参见Huang,Q.L.,et al.(2018).“Controllable Synthesis of Styrene-divinylbenzene Adsorption Resins and the Effect of Textural Properties on Removal Performance of Fermentation Inhibitors from Rice Straw Hydrolysate.” Industrial&Engineering Chemistry Research 57(14):5119-5127)加入到玉米秸秆水解液中,置于温度为15℃的恒温摇床中振荡5h,过滤,收集吸附后的超高交联吸附树脂,同时收集富含有机羧酸的废液。所述有机羧酸的废液循环利用于步骤(1)。

[0022] (3) 采用50份的乙醇溶液对吸附后的超高交联吸附树脂进行洗脱,脱附温度25℃,时间50min,过滤,得到再生后的超高交联吸附树脂和乙醇洗脱液;乙醇洗脱液经常压蒸馏或减压精馏分离乙酰丙酸、糠醛,乙醇回收利用。

[0023] (4) 将步骤(2)循环20次的富含有机羧酸的废液100份,加入到质量份数为50份的甲醇溶液中于80℃进行酯化反应150min,所得产物利用减压蒸馏回收酯类化合物,废水进一步应用于步骤(1)。

[0024] 实施例2:

[0025] (1) 水稻秸秆原料粉碎,与硫酸溶液混合后于140℃下反应30min;硫酸溶液的浓度为5.0wt%,秸秆原料与硫酸溶液的质量比为1:4。反应后对浆料抽滤,得到固体残渣经多次洗涤,即得木质素;所得滤液即为水稻秸秆水解液。

[0026] (2) 按照水解液质量20wt%的添加量将聚丙烯酸酯类超高交联吸附树脂(参见CN107417842A)加入水稻秸秆水解液,置于温度为40℃的恒温摇床中振荡0.5h,过滤,收集吸附后的超高交联吸附树脂,同时收集富含有机羧酸的废液。所述有机羧酸的废液循环利用于步骤(1)。

[0027] (3) 采用10份的甲醇溶液对吸附后的超高交联吸附树脂进行洗脱,脱附温度45℃,时间10min,过滤,得到再生后的超高交联吸附树脂和甲醇洗脱液;甲醇洗脱液经减压蒸馏分离乙酰丙酸、糠醛,甲醇回收利用。

[0028] (4) 将步骤(2)循环20次的富含有机羧酸的废液100份,加入到质量份数为5份的甲醇溶液中于80℃进行酯化反应150min,所得产物利用减压蒸馏回收酯类化合物,废水进一步应用于步骤(1)。

[0029] 实施例3:

[0030] (1) 小麦秸秆原料粉碎,与硝酸溶液混合后于160℃下反应90min;其中硝酸溶液的浓度为2.0wt%,秸秆原料与硝酸溶液的质量比为1:8。反应后对浆料抽滤,得到固体残渣经多次洗涤,即得木质素;所得滤液即为小麦秸秆水解液。

[0031] (2) 按照水解液质量10wt%的添加量将聚丙烯酰胺类超高交联吸附树脂(参见CN110183553A)加入小麦秸秆水解液中,置于温度为25℃的恒温摇床中振荡3h,过滤,收集吸附后的聚丙烯酸酯类超高交联吸附树脂,同时收集富含有机羧酸的废液。所述有机羧酸的废液循环利用于步骤(1)。

[0032] (3) 采用30倍的丙醇对吸附后的超高交联吸附树脂进行洗脱,脱附温度35℃,时间30min,过滤,得到再生后的超高交联吸附树脂和丙醇洗脱液;所述丙醇洗脱液经减压蒸馏分离乙酰丙酸、糠醛,丙醇洗脱液回收利用。

[0033] (4) 将步骤(2)循环15次的富含有机羧酸的废液100份,加入到质量份数为40份的醇溶液中于150℃进行酯化反应120min,所得产物利用减压蒸馏回收酯类化合物,废水进一步应用于步骤(1)。

[0034] 实施例4:

[0035] (1) 棉花秆原料粉碎,与盐酸、硫酸混合溶液(盐酸/硫酸质量比1:2)混合后于140℃下反应90min;其中盐酸、硫酸混合酸溶液的浓度为1.5wt%,秸秆原料与混合酸溶液的质量比为1:6。反应后对浆料抽滤,得到固体残渣经多次洗涤,即得木质素;所得滤液即为棉花秆水解液。

[0036] (2) 按照水解液质量5wt%的添加量将聚丙烯酰胺类超高交联吸附树脂加入棉花秆水解液中,置于温度为25℃的恒温摇床中振荡4h,过滤,收集吸附后的超高交联吸附树脂,同时收集富含有机羧酸的废液。所述有机羧酸的废液循环利用于步骤(1)。

[0037] (3) 采用50倍的乙二醇类溶液对吸附后的超高交联吸附树脂进行洗脱,脱附温度40℃,时间20min,过滤,得到再生后的聚丙烯酰胺超高交联吸附树脂和低碳醇洗脱液;所述低碳醇洗脱液经减压蒸馏分离乙酰丙酸、糠醛,乙二醇洗脱液回收利用。

[0038] (4) 将步骤(2)循环20次的富含有机羧酸的废液100份,加入到质量份数为35份的甲醇溶液中于180℃进行酯化反应100min,所得产物利用减压蒸馏回收酯类化合物,废水进一步应用于步骤(1)。

[0039] 实施例5:

[0040] (1) 甘蔗渣原料粉碎,与磷酸溶液混合后于210℃下反应150min;其中磷酸溶液的浓度为2.2wt%,秸秆原料与磷酸溶液的质量比为1:10。反应后对浆料抽滤,得到固体残渣经多次洗涤,即得木质素;所得滤液即为甘蔗渣水解液。

[0041] (2) 按照水解液质量12wt%的添加量将聚丙烯酸酯类超高交联吸附树脂加入甘蔗渣水解液中,置于温度为20℃的恒温摇床中振荡2h,过滤,收集吸附后的超高交联吸附树脂,同时收集富含有机羧酸的废液。所述有机羧酸的废液循环利用于步骤(1)。

[0042] (3) 采用50倍的乙醇溶液(质量分数85%)对吸附后的超高交联吸附树脂进行洗脱,脱附温度25℃,时间50min,过滤,得到再生后的超高交联吸附树脂和乙醇洗脱液;所述乙醇洗脱液经减压蒸馏分离乙酰丙酸、糠醛,乙醇洗脱液回收利用。

[0043] (4) 将步骤(2)循环8次的富含有机羧酸的废液100份,加入到质量份数为50份的乙醇溶液中于100℃进行酯化反应150min,所得产物利用减压蒸馏回收酯类化合物,废水进一步应用于步骤(1)。

[0044] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化等均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。