



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104016948 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201410235364. 8

(22) 申请日 2014. 05. 29

(71) 申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园区
陕西科技大学

(72) 发明人 娄瑞 董浩亮 张安龙

(74) 专利代理机构 西安智大知识产权代理事务
所 61215

代理人 杨晔

(51) Int. Cl.

C07D 307/79 (2006. 01)

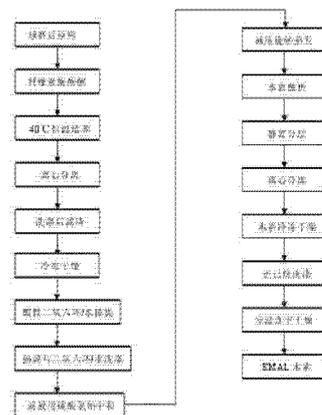
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

木素低温热解制取 2, 3- 二氢苯并呋喃的方法

(57) 摘要

木素低温热解制取 2, 3- 二氢苯并呋喃的方法, 包括: 步骤一: 采用酶解温和酸解的方法从绝干原料中分离出木素原料; 步骤二: 将木素原料置于氮气环境中, 在温度为 250-360℃ 条件下进行热解反应, 反应 0. 5-1s, 获得 2, 3- 二氢苯并呋喃; 本方法能够制备得率高、纯度高的木素, 且对木素的结构破坏小, 并且木素在低温热解的条件下制取 2, 3- 二氢苯并呋喃, 具有产率高、纯度大、操作简单等特点。



1. 木素低温热解制取 2,3-二氢苯并呋喃的方法,其特征在于,包括:

步骤一:采用酶解温和酸解的方法从绝干原料中分离出木素原料;

步骤二:将木素原料置于氮气环境中,在温度为 250-360℃条件下进行热解反应,反应 0.5-1s,获得 2,3-二氢苯并呋喃。

2. 根据权利要求 1 所述的木素低温热解制取 2,3-二氢苯并呋喃的方法,其特征在于,所述步骤一包括:

称取 10g 球磨后的绝干原料,放入 500mL 具塞锥形瓶中,加入 200mL 醋酸/醋酸钠缓冲溶液,然后加入 5g 纤维素酶,摇匀后盖上塞子,密封瓶口,将锥形瓶固定在 40℃的恒温培养箱中,在振荡转速为 120r/min 的条件下培养 48h,获得碳水化合物的酶解粗木素;

酶水解处理后,将锥形瓶内的混合液在室温条件下以 5000r/min 的速度离心分离 5min,离心分离时,用酸性去离子水洗酶解粗木素 2-3 次;洗涤过的酶解粗木素转移至干燥洁净的塑料皿中,置于冰箱内冻结成块;然后转入真空冷冻环境干燥 24h,干燥后获得粉末状绝干酶解粗木素;

称取 5g 绝干酶解粗木素,放入 250mL 三口烧瓶中,加入 100mL 酸性二氧六环/水混合液,充分振荡使烧瓶中物质混合均匀;

把烧瓶置于油浴锅中,接入冷凝管和氮气管,固定好实验装置,密封连接处,打开氮气瓶减压阀后调节流速,使其在混合液中每秒钟冒出 2-3 个气泡,然后,开启油浴锅电源,温度控制在 87℃,使烧瓶中的混合液在氮气保护下回流、抽提 2h;反应结束后,混合液静置过滤,用二氧六环/水混合液洗涤过滤残渣至滤液澄清,将滤液收集到同一烧杯中;

在收集到的所有滤液中加入 0.595g 碳酸氢钠进行中和反应,并用磁力搅拌器搅拌 3h;

中和后的滤液转入 50mL 小烧瓶中,在温度为 30℃,压力为 -0.1Mpa 的环境下进行减压旋转蒸发(转速自行调节),使滤液体积浓缩至约 3-5mL;然后边手动搅拌,边缓慢加入至 2000mL 酸性去离子水中,进行木素的絮凝沉析;静置 8h 后,用虹吸法移去上层清液;

对沉析出的木素以 5000r/min 的速度进行离心分离 5min 后,用酸性去离子水洗涤 2-3 次后,将木素转移后冻结成块,冷冻干燥;冷冻干燥后的木素用正己烷(色谱级)洗涤,以去除木素中仍残留的抽出物成分;洗涤完成后的木素,在室温环境下,以五氧化二磷为干燥剂进行真空干燥后,即获得木素原料。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的木素低温热解制取 2,3-二氢苯并呋喃的方法,其特征在于:所述绝干原料为农业秸秆类、草本类物质,特别包括:毛竹、甘蔗、稻草等非木材生物质。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的木素低温热解制取 2,3-二氢苯并呋喃的方法,其特征在于:所述纤维素酶的酶活为 1300 个羧甲基纤维素酶活单位每毫升。

5. 根据权利要求 2 所述的木素低温热解制取 2,3-二氢苯并呋喃的方法,其特征在于:所述酸性二氧六环/水混合液为 1,4-二氧六环与 pH 值为 2.0 的酸性去离子水以体积比为 85:15 混合的混合液。

6. 根据权利要求 2 所述的木素低温热解制取 2,3-二氢苯并呋喃的方法,其特征在于:所述二氧六环/水混合液为 1,4-二氧六环与中性去离子水以体积比为 85:15 混合的混合液。

7. 根据权利要求 2 所述的木素低温热解制取 2,3-二氢苯并呋喃的方法,其特征在于:

所述酸性去离子水为 pH 值为 2.0 的去离子水。

木素低温热解制取 2,3-二氢苯并呋喃的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制取 2,3-二氢苯并呋喃的方法,特别涉及木素低温热解制取 2,3-二氢苯并呋喃的方法。

背景技术

[0002] 木素 (EMAL) 是由苯基丙烷单元所组成的高分子化合物,是一种仅次于纤维素的丰富的天然有机资源,广泛存在于木材及禾本科植物中。在针叶木和阔叶木中木素含量(干基)一般是 20-40%,不同草本类植物中的含量为 10-40%,例如蔗渣,玉米秆,花生壳,稻壳和稻(麦)草、毛竹等。禾本科草类木质素石油愈疮木酚、紫丁香酚和对丙苯酚构成。基本结构单元间的连接均以酚醚键(1-4)为主,生物质的热化学反应以及木质素热解化学反应主要发生在这类联接键上。

[0003] 木素的分离技术包括早期的强无机酸法、经典的磨木木素分离法和后期的纤维素酶降解法。本专利所用分离木素的技术为纤维素酶酶解/温和酸解,此方法制备的木素在结构上破坏小,而且得率和纯度可分别达到 50%和 95%。

[0004] 木素隔绝空气高温热分解可以得到木炭、焦油和气体产物。产品的得率取决于木质素的化学组成、反应最终温度、加热速度和设备结构等一系列因素。木素的热稳定性较高,其热分解反应一般发生在 250-500℃。木质素热解时形成的热解油主要含芳香族化合物及少量的酸等。

[0005] 2,3-二氢苯并呋喃俗称香豆满,是合成一些重要药物的医药中间体,同时也是一种精细化工原料。如抗肿瘤制剂苯并呋喃磺酰脲类化合物、HIV 蛋白酶抑制剂氨基酸差劲乙氨代磺酰、基质金属蛋白酶抑制剂芳代亚磺酰胺基异羟羧酸等。目前,2,3-二氢苯并呋喃的制备一般采用取代环合法合成,产率低,操作繁琐。

[0006] 2,3-二氢苯并呋喃为木素热解的主要产物,生物质原料直接热解所得的含量很低。

发明内容

[0007] 为了克服上述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供木素低温热解制取 2,3-二氢苯并呋喃的方法,采用酶解温和酸解的方法分离木素,木素在低温热解的条件下制取 2,3-二氢苯并呋喃,具有产率高、纯度大、操作简单的特点。

[0008] 为了达到上述目的,本发明采取的技术方案为:

[0009] 木素低温热解制取 2,3-二氢苯并呋喃的方法,包括:

[0010] 步骤一:采用酶解温和酸解的方法从绝干原料中分离出木素原料;

[0011] 步骤二:将木素原料置于氮气环境中,在温度为 250-360℃条件下进行热解反应,反应 0.5-1s,获得 2,3-二氢苯并呋喃。

[0012] 所述步骤一包括:称取 10g 球磨后的绝干原料,放入 500mL 具塞锥形瓶中,加入 200mL 醋酸/醋酸钠缓冲溶液,然后加入 5g 纤维素酶,摇匀后盖上塞子,密封瓶口,将锥形瓶

固定在 40℃ 的恒温培养箱中,在振荡转速为 120r/min 的条件下培养 48h,获得碳水化合物的酶解粗木素;

[0013] 酶水解处理后,将锥形瓶内的混合液在室温条件下以 5000r/min 的速度离心分离 5min,离心分离时,用 pH 值为 2.0 的酸性去离子水洗酶解粗木素 2-3 次;洗涤过的酶解粗木素转移至干燥洁净的塑料皿中,置于冰箱内冻结成块;然后转入真空冷冻环境干燥 24h,干燥后获得粉末状绝干酶解粗木素;

[0014] 称取 5g 绝干酶解粗木素,放入 250mL 三口烧瓶中,加入 100mL 酸性二氧六环 / 水混合液,充分振荡使烧瓶中物质混合均匀;

[0015] 把烧瓶置于油浴锅中,接入冷凝管和氮气管,固定好实验装置,密封连接处,打开氮气瓶减压阀后调节流速,使其在混合液中每秒钟冒出 2-3 个气泡,然后,开启油浴锅电源,温度控制在 87℃,使烧瓶中的混合液在氮气保护下回流、抽提 2h;反应结束后,混合液静置过滤,用二氧六环 / 水混合液洗涤过滤残渣至滤液澄清,将滤液收集到同一烧杯中;

[0016] 在收集到的所有滤液中加入 0.595g 碳酸氢钠进行中和反应,并用磁力搅拌器搅拌 3h;

[0017] 中和后的滤液转入 50mL 小烧瓶中,在温度为 30℃,压力为 -0.1Mpa 的环境下进行减压旋转蒸发(转速自行调节),使滤液体积浓缩至约 3-5mL;然后边手动搅拌,边缓慢加入至 2000mL pH 值为 2.0 的酸性去离子水中,进行木素的絮凝沉析;静置 8h 后,用虹吸法移去上层清液;

[0018] 对沉析出的木素以 5000r/min 的速度进行离心分离 5min 后,用 pH 值为 2.0 的酸性去离子水洗涤 2-3 次后,将木素转移后冻结成块,冷冻干燥;冷冻干燥后的木素用正己烷(色谱级)洗涤,以去除木素中仍残留的抽出物成分;洗涤完成后的木素,在室温环境下,以五氧化二磷为干燥剂进行真空干燥后,即获得木素原料。

[0019] 所述绝干原料为农业秸秆类、草本类物质,特别包括:毛竹、甘蔗、稻草等非木材生物质。

[0020] 所述纤维素酶的酶活为 1300 个羧甲基纤维素酶活单位每毫升。

[0021] 所述酸性二氧六环 / 水混合液为 1,4-二氧六环与 pH 值为 2.0 的酸性去离子水以体积比为 85:15 混合的混合液。

[0022] 所述二氧六环 / 水混合液为 1,4-二氧六环与中性去离子水以体积比为 85:15 混合的混合液。

[0023] 所述酸性去离子水为 pH 值为 2.0 的去离子水。

[0024] 本发明的工作原理为:

[0025] 本方法采用纤维素酶酶解 / 温和酸解的技术分离木素,再利用低温热解技术,从木素中制备 2,3-二氢苯并呋喃。

[0026] 本发明的有益效果为:

[0027] 本方法能够制备得率高、纯度高的木素,且对木素的结构破坏小,并且木素在低温热解的条件下制取 2,3-二氢苯并呋喃,具有产率高、纯度大、操作简单的特点。2,3-二氢苯并呋喃是一种精细化工原料,广泛应用于三环类化合物的合成;同时也是一种重要的医药合成中间体,如抗肿瘤制剂苯并呋喃磺酰脲类化合物、HIV 蛋白酶抑制剂氨基酸羟乙氨代磺酰、基质金属蛋白酶抑制剂芳代亚磺酰胺基异羟羧酸等。

附图说明

[0028] 图 1 是分离制备 EMAL 的操作流程图。

[0029] 图 2 是 EMAL 热裂解碎片的总离子流 (TIC) 图。

[0030] 图 3 是不同温度下的热解产物的产率。

具体实施方式

[0031] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详细说明。

[0032] 参见图 1, 分离制备 EMAL 的操作流程图。本发明为木素低温热解制取 2, 3- 二氢苯并呋喃的方法, 包括:

[0033] 步骤一: 采用酶解温和酸解的方法从绝干原料中分离出木素原料;

[0034] 步骤二: 将木素原料置于氮气环境中, 在温度为 250-360°C 条件下进行热解反应, 反应 0.5-1s, 获得 2, 3- 二氢苯并呋喃。

[0035] 所述步骤一包括: 称取 10g 球磨后的绝干原料, 放入 500mL 具塞锥形瓶中, 加入 200mL 醋酸 / 醋酸钠缓冲溶液, 然后加入 5g 纤维素酶, 摇匀后盖上塞子, 密封瓶口, 将锥形瓶固定在 40°C 的恒温培养箱中, 在振荡转速为 120r/min 的条件下培养 48h, 获得碳水化合物的酶解粗木素;

[0036] 酶水解处理后, 将锥形瓶内的混合液在室温条件下以 5000r/min 的速度离心分离 5min, 离心分离时, 用酸性去离子水洗酶解粗木素 2-3 次; 洗涤过的酶解粗木素转移至干燥洁净的塑料皿中, 置于冰箱内冻结成块; 然后转入真空冷冻环境干燥 24h, 干燥后获得粉末状绝干酶解粗木素;

[0037] 称取 5g 绝干酶解粗木素, 放入 250mL 三口烧瓶中, 加入 100mL 酸性二氧六环 / 水混合液, 充分振荡使烧瓶中物质混合均匀;

[0038] 把烧瓶置于油浴锅中, 接入冷凝管和氮气管, 固定好实验装置, 密封连接处, 打开氮气瓶减压阀后调节流速, 使其在混合液中每秒钟冒出 2-3 个气泡, 然后, 开启油浴锅电源, 温度控制在 87°C, 使烧瓶中的混合液在氮气保护下回流、抽提 2h; 反应结束后, 混合液静置过滤, 用二氧六环 / 水混合液洗涤过滤残渣至滤液澄清, 将滤液收集到同一烧杯中;

[0039] 在收集到的所有滤液中加入 0.595g 碳酸氢钠进行中和反应, 并用磁力搅拌器搅拌 3h;

[0040] 中和后的滤液转入 50mL 小烧瓶中, 在温度为 30°C, 压力为 -0.1Mpa 的环境下进行减压旋转蒸发 (转速自行调节), 使滤液体积浓缩至约 3-5mL; 然后边手动搅拌, 边缓慢加入至 2000mL 酸性去离子水中, 进行木素的絮凝沉析; 静置 8h 后, 用虹吸法移去上层清液;

[0041] 对沉析出的木素以 5000r/min 的速度进行离心分离 5min 后, 用酸性去离子水洗涤 2-3 次后, 将木素转移后冻结成块, 冷冻干燥; 冷冻干燥后的木素用正己烷 (色谱级) 洗涤, 以去除木素中仍残留的抽出物成分; 洗涤完成后的木素, 在室温环境下, 以五氧化二磷为干燥剂进行真空干燥后, 即获得木素原料。

[0042] 所述绝干原料为农业秸秆类、草本类物质, 特别包括: 毛竹、甘蔗、稻草等非木材生物质。

[0043] 所述纤维素酶的酶活为 1300 个羧甲基纤维素酶活单位每毫升。

[0044] 所述酸性二氧六环 / 水混合液为 1, 4- 二氧六环与 pH 值为 2.0 的酸性去离子水以体积比为 85:15 混合的混合液。

[0045] 所述二氧六环 / 水混合液为 1, 4- 二氧六环与中性去离子水以体积比为 85:15 混合的混合液。

[0046] 所述酸性去离子水为 pH 值为 2.0 的去离子水。

[0047] 实施例 1

[0048] 1) 制备木素原料；

[0049] 称取 10g 球磨后的毛竹绝干原料, 放入 500mL 具塞锥形瓶中, 加入 200mL 醋酸 / 醋酸钠缓冲溶液和 5g 纤维素酶, 摇匀后盖上塞子, 密封瓶口, 将锥形瓶固定在 40℃ 的恒温培养箱中, 在振荡转速为 120r/min 的条件下培养 48h, 获得碳水化合物的酶解粗木素；

[0050] 酶水解处理后, 将锥形瓶内的混合液在室温条件下以 5000r/min 的速度离心分离 5min, 离心分离时, 用 pH 值为 2.0 的酸性去离子水洗酶解粗木素 2-3 次; 洗涤过的酶解粗木素转移至干燥洁净的塑料皿中, 置于冰箱内冻结成块 (玻璃器皿易被冻裂), 然后转入真空冷冻环境干燥 24h, 干燥后获得粉末状绝干酶解粗木素；

[0051] 称取 5g 绝干酶解粗木素, 放入 250mL 三口烧瓶中, 加入 100mL 酸性二氧六环 / 水混合液, 充分振荡使烧瓶中物质混合均匀；

[0052] 把烧瓶置于油浴锅中, 接入冷凝管和氮气管, 固定好实验装置, 密封连接处, 打开氮气瓶减压阀后调节流速, 使其在混合液中每秒钟冒出 2-3 个气泡, 然后, 开启油浴锅电源, 温度控制在 87℃, 使烧瓶中的混合液在氮气保护下回流、抽提 2h; 反应结束后, 混合液静置过滤, 用二氧六环 / 水混合液洗涤过滤残渣至滤液澄清, 将滤液收集到同一烧杯中；

[0053] 在收集到的所有滤液中加入 0.595g 碳酸氢钠进行中和反应, 并用磁力搅拌器搅拌 3h；

[0054] 中和后的滤液转入 50mL 小烧瓶中, 在温度为 30℃, 压力为 -0.1Mpa 的环境下进行减压旋转蒸发 (转速自行调节), 使滤液体积浓缩至约 3-5mL 后, 然后边手动搅拌, 边缓慢加入至 2000mL pH 值为 2.0 的酸性去离子水中, 进行木素的絮凝沉析, 静置 8h 后, 用虹吸法移去上层清液；

[0055] 对沉析出的木素以 5000r/min 的速度进行离心分离 5min 后, 用 pH 值为 2.0 的酸性去离子水洗涤 2-3 次后, 将木素转移后冻结成块, 冷冻干燥; 冷冻干燥后的木素用正己烷 (色谱级) 洗涤, 以去除木素中仍残留的抽出物成分; 洗涤完成后的木素, 在室温环境下, 以五氧化二磷为干燥剂进行真空干燥后, 即获得木素原料。

[0056] 2) 制备 2, 3- 二氢苯并呋喃

[0057] 将木素原料置于氮气环境中, 在温度为 250-360℃ 条件下进行热解反应, 反应 0.5-1s, 获得 2, 3- 二氢苯并呋喃。

[0058] 本方法在热解温度为 250℃ 时, 得到的 2, 3- 二氢苯并呋喃产率为 55.66%; 在热解温度为 320℃ 时, 得到的 2, 3- 二氢苯并呋喃产率为 66.26%。

[0059] 实施例 2

[0060] 1) 制备木素原料；

[0061] 称取 10g 球磨后的甘蔗绝干原料, 放入 500mL 具塞锥形瓶中, 加入 200mL 醋酸 / 醋酸钠缓冲溶液和 5g 纤维素酶, 摇匀后盖上塞子, 密封瓶口, 将锥形瓶固定在 40℃ 的恒温培

养箱中,在振荡转速为 120r/min 的条件下培养 48h,获得碳水化合物的酶解粗木素;

[0062] 酶水解处理后,将锥形瓶内的混合液在室温条件下以 5000r/min 的速度离心分离 5min,离心分离时,用 pH 值为 2.0 的酸性去离子水洗酶解粗木素 2-3 次;洗涤过的酶解粗木素转移至干燥洁净的塑料皿中,置于冰箱内冻结成块,然后转入真空冷冻环境干燥 24h,干燥后获得粉末状绝干酶解粗木素;

[0063] 称取 5g 绝干酶解粗木素,放入 250mL 三口烧瓶中,加入 100mL 酸性二氧六环 / 水混合液,充分振荡使烧瓶中物质混合均匀;

[0064] 把烧瓶置于油浴锅中,接入冷凝管和氮气管,固定好实验装置,密封连接处,打开氮气瓶减压阀后调节流速,使其在混合液中每秒钟冒出 2-3 个气泡,然后,开启油浴锅电源,温度控制在 87℃,使烧瓶中的混合液在氮气保护下回流、抽提 2h;反应结束后,混合液静置过滤,用二氧六环 / 水混合液洗涤过滤残渣至滤液澄清,将滤液收集到同一烧杯中;

[0065] 在收集到的所有滤液中加入 0.595g 碳酸氢钠进行中和反应,并用磁力搅拌器搅拌 3h;

[0066] 中和后的滤液转入 50mL 小烧瓶中,在温度为 30℃,压力为 -0.1Mpa 的环境下进行减压旋转蒸发(转速自行调节),使滤液体积浓缩至约 3-5mL 后,然后边手动搅拌,边缓慢加入至 2000mL pH 值为 2.0 的酸性去离子水中,进行木素大量的絮凝沉析,静置 8h 后,用虹吸法移去上层清液;

[0067] 对沉析出的木素以 5000r/min 的速度进行离心分离 5min 后,用 pH 值为 2.0 的酸性去离子水洗涤 2-3 次后,将木素转移后冻结成块,冷冻干燥;冷冻干燥后的木素用正己烷(色谱级)洗涤,以去除木素中仍残留的抽出物成分;

[0068] 洗涤完成后的木素,在室温环境下,以五氧化二磷为干燥剂进行真空干燥后,即获得木素原料。

[0069] 2) 制备 2,3-二氢苯并呋喃

[0070] 将木素原料置于氮气环境中,在温度为 250-360℃ 条件下进行热解反应,反应 0.5-1s,获得 2,3-二氢苯并呋喃。

[0071] 本方法在热解温度为 250℃ 时,得到的 2,3-二氢苯并呋喃产率为 55.04%;在热解温度为 320℃ 时,得到的 2,3-二氢苯并呋喃产率为 65.04%。

[0072] 图 2EMAL 热裂解碎片的总离子流(TIC)图。随着裂解温度的升高,热解产物的质子峰数量增多,其意味着热解产物的种类和数量的增加。

[0073] 图 3 是不同温度下的热解产物的产率。图中所示,苯并呋喃在 250℃、320℃、400℃、600℃、800℃ 热解温度下的得率分别是 55.66%、66.26%、56.62%、36.05%、19.15%。图中, DHBF 为 2,3-二氢苯并呋喃的缩写。

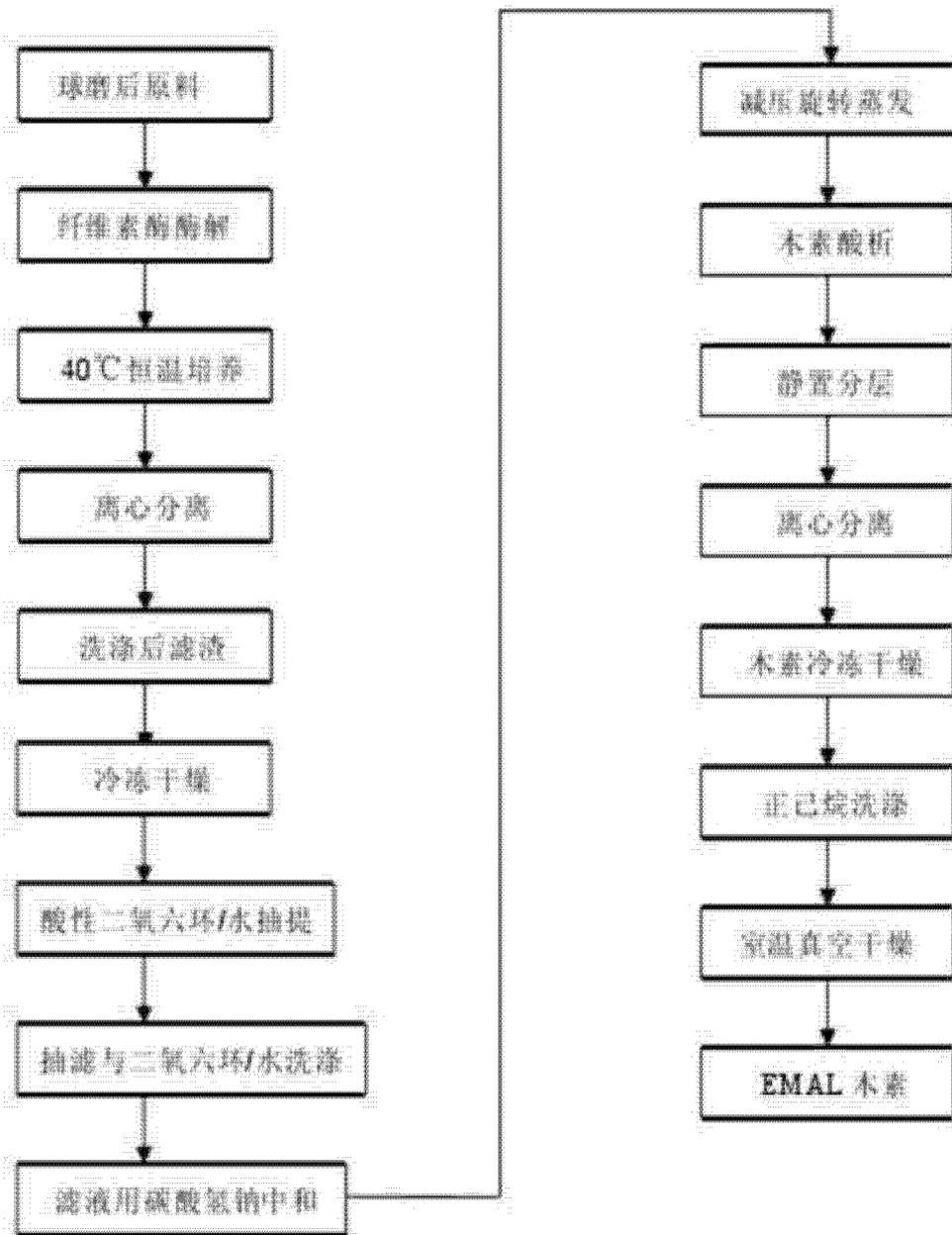


图 1

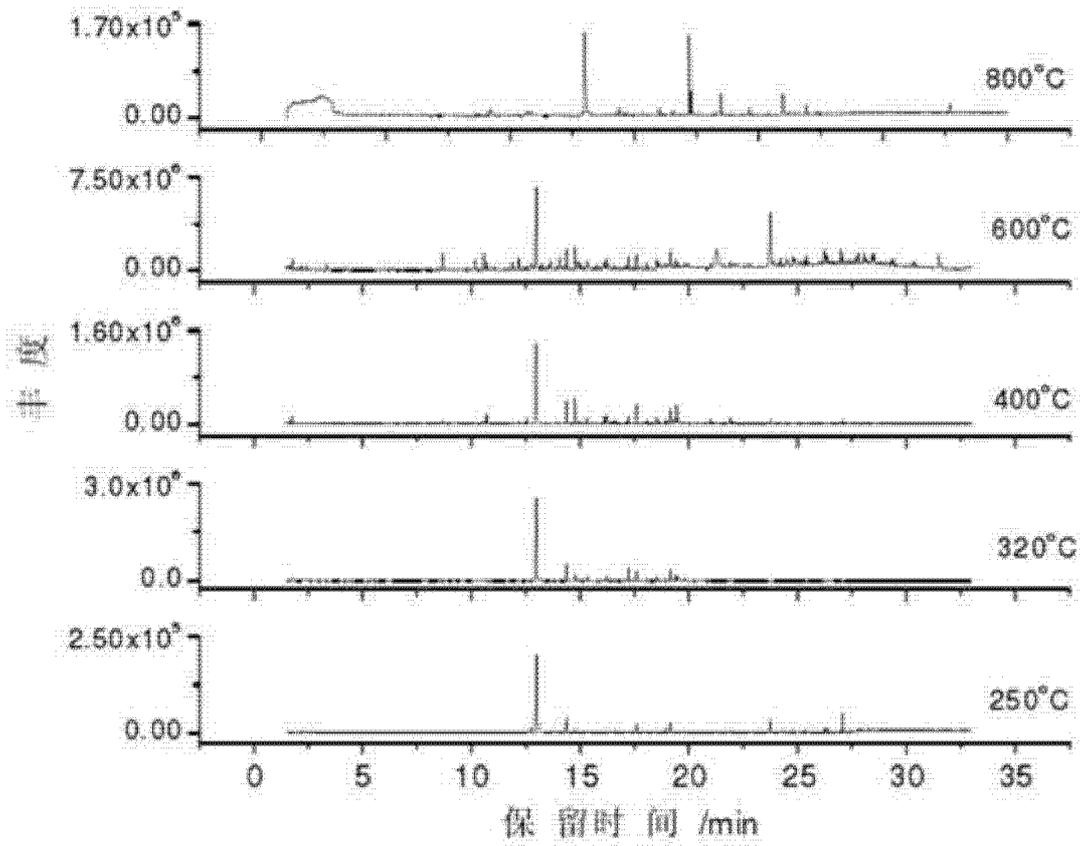


图 2

产物种类	相对百分含量 (Area%)				
	250℃	320℃	400℃	600℃	800℃
总酚	24.98	23.33	42.71	62.58	53.18
H-型	24.98	6.41	5.89	5.46	30.12
G-型	—	8.18	18.62	27.25	6.24
S-型	—	8.74	18.2	29.87	16.82
DHBF	55.66	66.26	56.62	36.05	19.15
长链脂肪烷烃	12.8	—	—	—	10.08
芳香酸酯	6.55	10.11	—	1.37	16.62
乙酸	—	—	—	—	0.97

图 3