

学校编码: 10384

分类号密级

学号: 3242011152123

UDC

廈門大學

硕士学位论文

生物质基平台化合物乙酰丙酸
转化合成双酚酸的研究

Study on the Conversion of Biomass-derived Platform
Chemical Levulinic Acid into Diphenolic Acid

指导教师姓名: 林鹿教授

专业名称: 能源化学

论文提交日期: 2014年04月

论文答辩时间: 2014年06月

学位授予日期: 2014年 月

答辩委员会主席:

评阅人:

2014年06月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

生物质是一种可再生资源，可替代化石资源以获得化学品、燃料等，而乙酰丙酸是生物质衍生出的一种重要平台化合物，将乙酰丙酸转化为双酚酸（DPA）是其开发利用重要的转化途径之一。本论文对于 DPA 的制备过程进行了一系列研究，包括新型催化剂的开发及新型制备手段的研究应用等，并取得了一定的研究成果。

首先，以磷钨酸作为酸性催化剂催化制备 DPA。乙酰丙酸和苯酚在磷钨酸的作用下能够有效的发生脱水缩合反应，在最佳反应条件为：LA 和苯酚摩尔比为 1:5，催化剂磷钨酸和乙酰丙酸摩尔比为 1:25，反应温度 100 ℃，反应时间为 24 h 时，DPA 的产率最高可达 42.47%。

其次，制备了磷钨酸离子液体催化剂 1-(3-磺酸基)丙基-3-甲基咪唑磷钨酸盐（ $[\text{MIMPS}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ）。先以磷钨酸和制备的离子液体通过一定得步骤制备出催化剂磷钨酸离子液体，并利用热重（TG）、扫描电镜（SEM）、傅立叶变换红外光谱（FT-IR）、X 射线光电子能谱（XPS）、核磁共振（NMR）等手段对其进行了详细表征，然后利用其作为催化剂进一步制备 DPA。表征结果显示成功制备出了磷钨酸离子液体，将其作为酸性催化剂催化合成 DPA，磷钨酸离子液体催化剂对 DPA 的合成表现出了较好的催化活性，然后利用单因素法分析研究了乙酰丙酸和苯酚摩尔比、反应温度、反应时间和催化剂用量对 DPA 产率的影响并得到了最佳的反应条件。其最佳反应条件为：反应温度为 100 ℃，反应时间 24 h，LA 和苯酚摩尔比 1:4，催化剂 $[\text{MIMPS}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 LA 摩尔比 1:25，在该条件下双酚酸的产率可以达到 41.67%。

最后，仍然在 $[\text{MIMPS}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的催化下制备 DPA，但采用超声-微波协同作用的手段，讨论比较了微波辐射功率及反应温度对 DPA 产率影响的重要性。结果表明，与传统的加热手段相比，在保持 DPA 产率不变的情况下，超声-微波协同作用的加热方式大大缩短了生成 DPA 所需要的反应时间。

综上，本文以绿色催化剂磷钨酸及新型催化剂磷钨酸离子液体催化制备 DPA，并采用超声-微波协同作用的方法来代替传统加热手段，使得反应时间缩小为 15 min，这为对 DPA 深入的研究提供了一定的理论基础。

关键词： 生物质 平台化合物 乙酰丙酸 转化 双酚酸

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract

In recent years, biomass is considered to be renewable resources in nature to replace the fossil resources for the production of fuels, chemicals. And levulinic acid (LA) is just one of the most important biomass derivatives. It is a significant pathway for the utilization of biomass through converting levulinic acid into diphenolic acid (DPA). According to the current research progress, a series of studies was carried out for the synthesis process of DPA in this dissertation, including the preparation of novel catalyst and new technology for heating.

Firstly, tungstophosphoric acid was used as a catalyst for the synthesis of DPA from levulinic acid and phenol, and it exhibited a good catalytic effect under the following reaction conditions: the molar ratio of LA and phenol was 1:5, the molar ratio of tungstophosphoric acid and LA was 1:25, 100 °C, 24 h. A DPA yield of 42.47% was achieved.

Secondly, a novel catalyst was prepared from tungstophosphoric acid and ionic liquids, and it was characterized by Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), nuclear magnetic resonance (NMR) and thermogravimetry (TG). The assembled catalyst has been employed for synthesis of DPA from LA and the reaction parameters (such as molar ratio of levulinic acid and phenol, reaction temperature, reaction time and catalyst loading dosage) have been optimized. The optimum conditions for synthesis of DPA from LA are: the molar ratio of LA and phenol was 1:4, the molar ratio of catalyst and LA was 1:25, 100 °C, 24 h. the yield of DPA came up to 41.67%.

Eventually, microwave irradiation with the assistance of ultrasound was employed as a particular heating mean in the condensation of LA into DPA, and the influencing factor of microwave power and reaction temperature were explored. Compared with traditional heating, the reaction time could be sharply shortened via

microwave irradiation with the assistance of ultrasound.

Above all, tungstophosphoric acid and novel catalyst ($[\text{MIMPS}]_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) were employed as green catalyst in the condensation of LA into DPA, a new heating method of microwave irradiation with the assistance of ultrasound was studied with a reaction time of 15 min. These findings provided some valuable information for further researches of DPA.

Keywords: biomass; platform chemical; levulinic acid; conversion; diphenolic acid.

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 生物质	1
1.2.1 生物质的定义及组成	1
1.2.2 生物质的转化利用	2
1.3 生物质基平台化合物乙酰丙酸的研究进展.....	7
1.3.1 乙酰丙酸的制备	7
1.3.2 乙酰丙酸的应用	9
1.4 双酚酸及其应用.....	12
1.4.1 环氧树脂	13
1.4.2 聚碳酸酯	14
1.4.3 双酚酸水溶性树脂	14
1.4.4 超支化树脂	14
1.5 双酚酸的制备.....	14
1.5.1 国内外双酚酸的制备及发展状况	14
1.5.2 乙酰丙酸合成双酚酸的催化剂进展	15
1.6 微波及超声.....	19
1.6.1 微波及其特性	19
1.6.2 超声化学及其特性	20
1.7 本论文的选题意义和研究内容.....	20
1.7.1 本论文的选题意义	20
1.7.2 本文的主要研究内容	20
第二章 杂多酸催化乙酰丙酸制备双酚酸的研究.....	22
2.1 引言.....	22
2.2 材料与方法.....	22

2.2.1 实验材料	22
2.2.2 实验仪器与设备	22
2.2.3 乙酰丙酸和苯酚的缩合反应	23
2.2.4 产物分析	23
2.3 结果与讨论.....	25
2.3.1 杂多酸催化剂催化活性的比较	25
2.3.1 反应溶剂的影响	26
2.3.3 反应温度的影响	27
2.3.4 反应时间的影响	29
2.3.5 催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}$ 用量影响	29
2.3.6 苯酚和 LA 摩尔比的影响	29
2.3.7 磷钨酸催化机理讨论	31
2.4 本章小结.....	31
第三章 磷钨酸离子液体催化乙酰丙酸缩合生成双酚酸.....	33
3.1 引言.....	33
3.2 材料与方法.....	34
3.2.1 实验试剂	34
3.2.2 实验仪器及设备	34
3.2.3 磷钨酸离子液体的制备	34
3.2.4 磷钨酸离子液体催化剂的表征	35
3.2.5 乙酰丙酸和苯酚缩合生成双酚酸的反应	35
3.2.6 产物分析	36
3.3 结果与讨论.....	36
3.3.1 $[MIMPS]_3PW_{12}O_{40}$ 催化剂的表征	36
3.3.2 $[MIMPS]_3PW_{12}O_{40}$ 催化合成双酚酸的工艺优化	44
3.4 本章小结.....	48
第四章 超声-微波协同作用下苯酚和 LA 缩合制备双酚酸的研究...49	49
4.1 引言.....	49
4.2 材料与方法.....	49
4.2.1 实验试剂	49
4.2.2 实验仪器及设备	49

4.2.3 产物分析	49
4.3 结果与讨论	50
4.3.1 乙酰丙酸合成双酚酸反应方法的筛选	50
4.3.2 超声-微波协同作用下温度对 DPA 产率的影响	52
4.3.2 超声-微波协同作用下催化剂用量对 DPA 产率的影响	52
4.3.3 超声-微波协同作用苯酚和 LA 摩尔比对 DPA 产率的影响	53
4.4 本章小结	54
结论与展望	56
附 录	58
攻读硕士学位期间取得的研究成果	60
参 考 文 献	61
致 谢	71

Table of Contents

Chinese abstract.....	I
Abstract.....	III
Chapter 1 General introduction	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Biomass	1
1.2.1 Definition and composition of biomass	1
1.2.2 Conversion technologies of biomass	2
1.3 Research on biomass platform levulinic acid	7
1.3.1 The preparation of levulinic acid	7
1.3.2 The application of levulinic acid	9
1.4 Composition and application of diphenolic acid	12
1.4.1 Epoxy resin	13
1.4.2 Polycarbonate	14
1.4.3 Diphenolic acid water-soluble resin	14
1.4.4 Hyperbranched resin	14
1.5 Preparation of diphenolic acid.....	14
1.5.1 Preparation and development of diphenolic acid abroad	14
1.5.2 Advances on the synthesis of diphenolic acid from levulinic acid	15
1.6 Microwave and ultrasound	19
1.6.1 Definition and characteristic of microwave	19
1.6.2 Definition and characteristic of sonochemistry	20
1.7 Research significance and main contents of this dissertation	20
1.7.1 Research significance	20
1.7.2 Main contents	20
Chapter 2 Synthesis of diphenolic acid from levulinic acid catalyzed by heteropolyacid.....	22

2.1 Introduction	22
2.2 Materials and methods	22
2.2.1 Experiment reagents	22
2.2.2 Experiment apparatus	22
2.2.3 Condensation of levulinic acid and phenol	23
2.2.4 Product analysis	23
2.3 Results and discussion	25
2.3.1 Effect of catalyst	25
2.3.2 Effect of solvent	26
2.3.2 Effect of reaction temperature	27
2.3.3 Effect of reaction time	29
2.3.4 Effect of catalyst amount	29
2.3.5 Effect of molar ratio of levulinic acid and phenol	29
2.3.6 Plausible mechanism for the synthesis of DPA	31
2.4 Conclusions	31
Chapter 3 Synthesis of diphenolic acid from levulinic acid catalyzed by heteropolyanion-based ionic liquids	33
3.1 Introduction	33
3.2 Materials and methods	34
3.2.1 Experiment reagents	34
3.2.2 Experiment apparatus	34
3.2.3 Preparation of heteropolyanion-based ionic liquids	34
3.2.4 Characterization of heteropolyanion-based ionic liquid	35
3.2.5 Condensation of diphenolic acid from levulinic acid and phenol	35
3.2.6 Product analysis	36
3.3 Results and discussion	36
3.3.1 Characterization of catalyst	36
3.3.2 Process optimization for the synthesis of diphenolic acid	44
3.4 Conclusions	48
Chapter 4 Synthesis of diphenolic acid using microwave irradiation	

with the assistance of ultrasound.....	49
4.1 Introduction.....	49
4.2 Materials and methods	49
4.2.1 Experiment reagents	49
4.2.2 Experiment apparatus	49
4.2.3 Product analysis	49
4.3 Results and discussion	50
4.3.1 Screening of reaction methods	50
4.3.2 Effect of reaction temperature	52
4.3.2 Effect of catalyst amount	52
4.3.3 Effect of molar ratio of levulinic acid and phenol	53
4.4 Conclusions.....	54
Conclusions and prospects	56
Appendix.....	58
Author's publications.....	60
References	61
Acknowledgements	71

第一章 绪论

1.1 引言

资源是人类赖以生存与经济社会发展的物质基础，当今世界的能源消耗仍为化石资源所主导，而化石资源是一种耗竭性能源，随着世界经济的飞速发展，化石资源匮乏及由大量使用化石资源所导致的环境污染和生态恶化等问题的日趋加剧，能源与资源危机已经成为阻碍人类社会发展的一个世界性问题^[1-4]。世界各国就如何寻找一种新型可再生资源以替代化石资源进行了积极的探索和实践。生物质作为可再生资源得到了人们广泛地关注^[5-11]。生物质是世界上储量极其丰富、可再生、可持续的绿色资源，其价格低廉、来源丰富、取之不尽用之不竭，蕴藏着不可估量的潜力。开发生物质资源以减弱对化石资源的依赖成为众多如美国、欧盟、日本等发达国家和中国、巴西、印度等发展中大国的重要目标之一^[1]。

1.2 生物质

1.2.1 生物质的定义及组成

生物质是指在光合作用下形成的各类有机体，包含所有的动物、植物和微生物，并因此将其分为动物生物质、植物生物质和微生物生物质三类。生物质能是以生物质为载体，将太阳能通过光合作用的方式转化为化学能储存在生物质中的能量形式，其初始来源是太阳，所以从广义上可以把生物质能看作是太阳能的一种表现形式。生物质能可通过物理或化学等手段转化为常规的固态、气态和液态燃料，是一种取之不尽、用之不竭的可再生能源且同时也是唯一一种可再生的碳源^[12]。

纵观人类发展史，生物质一直是人类活动所必需的原料，直到进入产业革命，产业革命带来了石油、天然气和煤炭开采利用技术的不断革新，化石资源的使用量开始超过生物质并逐渐替代生物质资源并支撑了 19 至 20 世纪以来近两百年的人类文明和社会的进步，为社会经济的高速发展做出了卓越的贡献。然而，由于化石资源不可再生，人类肆意的开采使用，使得其消耗速度过快，导致化石资源

有可能出现枯竭从而产生能源危机,而且随着在使用化石资源过程中造成的环境污染、生态破坏及温室气体排放等问题的日益突出,如何更有效的利用生物质资源重新被人们所重视。

化石资源是由碳和氢按一定数量组合而成的碳氢化合物或其衍生物,而生物质资源是由碳、氢、氧组合成的碳水化合物,氧的存在使得其可以创造一些新产品,此外,由于生物质结构和形式的多样性,人们可以获得许多化石资源加工无法获得的有机化合物产品。近年来,随着大家对生物质研究的日益深入,如何将其转化为具有高附加值的化学品、材料和燃料逐渐成为研究中的热点^[13]。

1.2.2 生物质的转化利用

1.2.2.1 生物质的转化利用

目前,生物质主要通过物理、生物或化学三类技术进行转化利用。其中通过生物或化学方法将其转化为合成气、生物油或者小分子平台化合物是生物质利用的主要的研究方向。

物理转化即压缩成型燃料,是在高压下将原本不定型的松散的生物质原料挤压粉碎到一定的粒度,而在挤压过程当中会产生热量,这使得生物质木质素产生塑化粘接而挤压成具有一定形状且密度大的成型物,然后再经过进一步炭化可制成木炭,以型物的形状为分类基准可将其分为棒状成型、颗粒状成型及圆柱状成型三种压缩成型技术。生物质物理转化技术不仅解决了松散生物质所存在的运输难和储存难等问题,也有效提高了生物质的热利用率。

生物质的生物转化是利用生物技术将生物质转化为气态或者液态化学品,包括燃料乙醇、生物氢和生物油等,其转化利用方式主要有发酵和水解发酵两种方式^[12, 14]。

化学转化则涉及通过直接燃烧、气化、液化及热解等途径将生物质转化为燃料或化学品的过程,气化通常是生物质在高温下(800 ℃以上)与空气、氧气和水蒸气等氧化剂反应得到小分子可燃性气体的过程,其产物主要是合成气(CO/H₂)和少量的CH₄和CO₂;然后再通过Fischer-Tropsch技术以CO/H₂为原料进一步制备各类烷烃,可以通过水煤气变换(WGS)的手段调节合成气中的CO和H₂的比值^[15-18]。然而在气化过程中氧化剂会引起生物质部分燃烧,会导致其利用效率的降低。液化是指生物质通过化学手段直接或间接液化为液体化学品的

过程。直接液化是指在高温隔绝空气的条件下将固体生物质经液化转化为液体生物油的过程，又将其分为高压液化及快速热解液化两种方式。而间接液化则是将生物质先气化为气体，然后再将气化物经过不同的催化合成反应制备液体燃料如烷烃、甲醇、二甲醚、脂肪醇等的过程。热解是指在隔绝空气高温下(300-700 ℃)将生物质转化为生物油的过程，生物油组分多而杂，目前已经检出高达 300 多种的化合物；而且生物油粘度大、酸值高、腐蚀性强、化学稳定性较差含氧量高(45-50 wt%)，因此无法直接供内燃机燃烧使用，经过一些适合的加氢处理方式能够减少其含氧量，增强燃料性能，但存在加氢条件苛刻且加氢催化剂寿命短等问题^[15]。

1.2.2.2 生物质基平台化合物

生物质资源本身就含有多种化学品，如木质资源含有天然化合物多酚类、脂肪酸、多糖等，可直接进行分离提取，也可通过生物或化学方法制取化学品，这也是目前最重要的一种利用方式。例如，通过水解和发酵技术将生物质资源中的淀粉、纤维素或半纤维素转化得到乳酸、羟甲基糠醛和乙酰丙酸等化学品^[5, 19-25]。

平台化合物是指那些来源广、价格低、用途多且衍生物多的一类基本有机化合物，如苯、乙烯及丙烯等。通过不同的化学反应可以从平台化合物衍生出一系列具有高附加值和潜力的产品。2004 年，Werpy T 和 Petersen G^[11]等从 300 多种生物质化学品中选出 12 种典型的平台化学品，其分子结构式如表格 1.1 示。它们主要是以生物质的五碳糖和六碳糖为原料，通过生物或者化学手段合成的，以这 12 种平台化合物为原料又可相应的构建出精细化学品、药品、材料和燃料等。

近来，Bozell J. J.和 Petersen G. R.^[26]针对现今生物炼制的生产加工状况及科学研究结果提出了不同的看法并对美国能源部的报告进行了修订改进，他们认为自 2004 年报告公布之后，科研人员围绕这 12 种平台化合物做了大量的研究工作，而这些研究在某种程度上相当于对平台化合物的筛选过程，对一些化合物的研究偏少在一定程度上可以说明这些化合物不存在较大的优势。于是在美国能源部报告的基础上，他们又提出了 9 条标准用于更准确评价平台化合物，见表格 1.2 所述。于是用以上标准筛选出的平台化合物，在科学研究的基础上又优化出了 10 种发展潜力极大的平台化合物，并对这 10 种化合物的生产工艺所面临的技术需求给出了基本预测，见表格 1.3。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩士論文摘要庫