

响应面法优化糠醛废液制备乙酰丙酸的研究

陶鹏飞¹, 冷一欣^{1*}, 黄春香², 王俊¹, 韶晖¹

(1.常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164;

2.江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心, 常州大学, 江苏常州 213164)

摘要:以稻草为原料, FeCl₃ 为催化剂, 在甲苯/水双相溶剂体系中高压液化制备糠醛, 所得糠醛废液中含有大量的 5-羟甲基糠醛。以氯乙酸为催化剂, 利用糠醛废液进一步催化制备乙酰丙酸。通过响应面法研究了催化剂质量分数、反应温度、反应时间对乙酰丙酸收率的影响, 得出乙酰丙酸收率的二次回归方程。通过响应面分析及实验验证得到糠醛废液制备乙酰丙酸的最佳条件为: 催化剂质量分数为 10%, 反应温度为 198℃, 反应时间为 50 min, 乙酰丙酸收率高达 54.24%。

关键词:生物质; 乙酰丙酸; 氯乙酸; 响应面法

中图分类号: TQ353

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)07-0142-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.07.033

Optimization of furfural waste liquid to make levulinic acid by response surface methodology

TAO Peng-fei¹, LENG Yi-xin^{1*}, HUANG Chun-xiang², WANG Jun¹, SHAO Hui¹

(1.School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2.Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The furfural is prepared by high pressure liquefaction method, using straw as raw materials, ferric chloride as catalyst in toluene/water biphasic system. The remaining waste liquid contains a large amount of 5-hydroxymethyl furfural, and is used to make levulinic acid by using chloroacetic acid as catalyst. By means of response surface methodology, the influences of catalyst concentration, reaction temperature and reaction time on the yield of levulinic acid are studied, and the quadratic regression equation is therefore obtained. According to response surface methodology analysis and experimental check, the maximum levulinic acid yield of 54.24% is achieved under optimal conditions that reaction temperature is 198℃, reaction time is 50 min and catalyst concentration is 10%.

Key words: biomass; levulinic acid; chloroacetic acid; response surface methodology

生物质资源包括农作物及其废弃物、木材及其废弃物、动物废弃物等有机体, 是唯一一种可再生碳源^[1-2], 因其具有数量多、可再生、无污染等优点而逐渐成为科研工作者们关注的重点^[3]。生物质主要成分是纤维素、半纤维素和木质素, 其中半纤维素水解生成戊糖, 戊糖脱水环化形成糠醛^[4-5]。而纤维素则会水解生成 5-羟甲基糠醛, 然后进一步得到乙酰丙酸^[6]。乙酰丙酸极易溶于水和醇、醚等有机溶剂, 但不溶于汽油、松节油、四氯化碳、煤油等, 其水溶液的酸性比醋酸强, 低毒, 易燃, 具有吸湿性^[7-8]。乙酰丙酸含有 α -氢、羧基和羰基等官能团, 具有高反应活性及极好的亲核反应特性, 能进行酯化、氧化还原、取代、聚合等多种化学反应, 在食品、塑料、医药、增塑剂、电子产品以及香料等方面均有重要用途^[9-10]。

目前由生物质制备乙酰丙酸主要有 2 种途径: 第 1 种是先降解糖类生物质制取糠醛, 然后加氢生成糠醇, 再经酸催化、水解、重排得到乙酰丙酸; 第 2 种是将生物质原料如纤维素或淀粉用酸或碱处理水解成六碳糖单体和低聚物, 在高温下六碳糖进一步

连续降解成 5-羟甲基糠醛和其他中间反应产物, 在强酸存在的条件下, 羟甲基糠醛进一步降解为乙酰丙酸和甲酸^[11]。

笔者以氯乙酸为催化剂, 利用稻草水解制备糠醛产生的糠醛废液制备乙酰丙酸。通过响应面研究各个实验指标与其他实验因素之间的回归关系, 并优化出反应的最佳条件。与传统生产工艺相比, 本实验的优势在于: 选用氯乙酸作催化剂, 酸性污染较小, 利用糠醛废液制备乙酰丙酸, 不仅可以得到生产价值较高的化工产品, 而且解决了制备糠醛所产生的大量废液, 经济环保。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 糠醛废液, 实验室制备; 氯化铁, 质量分数为 23.09%; 无水三氯化铁, 化学纯, 其余试剂均为分析纯。

仪器: 真空干燥箱, DZF-6050 型, 上海精宏实验设备有限公司生产; 电子天平, 梅特勒特里多仪器有限公司生产; 高压反应釜, SLM250 型, 北京世纪

收稿日期: 2017-01-10

作者简介: 陶鹏飞 (1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事生物质研究, dddyttptf@126.com; 冷一欣 (1961-), 女, 博士, 教授, 主要从事绿色化学品合成及催化研究, 通讯联系人, 86330356, lengyixin@cczu.edu.cn。

森朗实验仪器有限公司生产;循环水真空泵,SHZ-D III型,巩义市予华仪器有限责任公司生产;气相色谱仪,GC950型,上海海欣色谱仪器有限公司生产。

1.2 乙酰丙酸的制备

将一定量的氯乙酸和 50 g 糠醛废液加入到放有转子的石英内衬中,置于反应釜中,反应一定时间后取出反应釜,置于冷水浴中冷却至室温。取出反应物抽滤,滤渣于 105℃ 干燥后称重,滤液用等质量的乙酸乙酯萃取,乙酸乙酯萃取相用 0.22 μm 滤膜过滤后用气相色谱分析。

1.3 乙酰丙酸的检测

将乙酰丙酸和乙酸乙酯配置成质量分数为 1%、2%、3%、4%、5% 的标准溶液,用气相色谱分析,以乙酰丙酸质量分数为横坐标,峰面积为纵坐标,绘制标准曲线。一元线性回归得到标准曲线方程: $y = 109.817x - 2.777$,方程的相关系数 $R^2 = 0.9962$,结果表明乙酰丙酸质量分数在一定范围内线性关系良好。

气相色谱分析条件:高纯氮气为载气,气相色谱柱为 Agilent HP-ULTRA 2(25 m×0.320 mm,0.52 μm),汽化温度为 240℃,检测温度为 250℃,升温程序控制在 160℃ 停留 2 min,然后以 25℃/min 的速率升温至 210℃,停留 3 min 后再降温至 160℃;载气压力为 0.08 MPa,空气压力为 0.025 MPa,氢气压力为 0.1 MPa。

1.4 乙酰丙酸收率的测定

糠醛废液中的 5-羟甲基糠醛与乙酰丙酸等量转化,利用液相色谱测定糠醛废液中 5-羟甲基糠醛质量分数,进一步得到乙酰丙酸的理论质量。根据标准曲线求出对应的乙酰丙酸质量分数,则反应中乙酰丙酸的收率 y 为:

$$y = (m_1 \times x_1) / m$$

其中: m_1 为反应液的质量; x_1 为乙酸乙酯相中乙酰丙酸的质量分数; m 为乙酰丙酸理论质量。

2 结果与讨论

2.1 响应面实验因素和水平的选取

由单因素实验可知,催化剂质量分数、反应温度和反应时间是影响乙酰丙酸收率的主要因素,根据

表 1 试验变量及编码水平

变量	编码	编码水平		
		-1	0	1
反应温度/℃	X_1	190	200	210
反应时间/min	X_2	40	50	60
催化剂质量分数/%	X_3	8	10	12

Box-Behnken Design 中心组合设计理论设计实验,考察各因素间的交互作用对乙酰丙酸收率的影响,各试验变量的编码及水平如表 1 所示。

2.2 响应面试验设计与结果

以反应温度、反应时间、催化剂质量分数为自变量,乙酰丙酸收率为响应值,响应面分析试验方案和结果如表 2 所示。

表 2 响应面试验设计与结果

编号	变量水平			乙酰丙酸收率/%
	反应温度	反应时间	催化剂质量分数	
1	-1	1	0	44.97
2	0	-1	1	27.95
3	-1	-1	0	32.78
4	1	0	1	30.68
5	-1	0	1	34.07
6	-1	0	-1	33.86
7	1	1	0	30.88
8	1	0	-1	31.11
9	0	0	0	53.71
10	0	1	-1	24.54
11	0	0	0	53.71
12	0	1	1	21.39
13	0	-1	-1	24.40
14	0	0	0	53.71
15	1	-1	0	35.50

2.3 二次多元线性回归模型分析

采用软件 Design-Expert 8.0.6 对上述结果做二次回归响应面分析,结果如表 3 所示。拟合得到乙酰丙酸收率与各因素变量的二次方程:

$$Y = 53.71 - 2.19X_1 + 0.14X_2 + 0.023X_3 - 4.20X_1X_2 - 0.16X_1X_3 - 1.67X_2X_3 - 4.91X_1^2 - 12.77X_2^2 - 16.37X_3^2$$

表 3 二次模型响应方差分析

自变量	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
数学模型	1631.93	9	181.33	32.46	0.0007
X_1	38.33	1	38.33	6.86	0.0471
X_2	0.17	1	0.17	0.03	0.8702
X_3	4.05×10^{-3}	1	4.05×10^{-3}	7.25×10^{-4}	0.9796
X_1X_2	70.64	1	70.64	12.65	0.0163
X_1X_3	0.10	1	0.10	0.018	0.8976
X_2X_3	11.22	1	11.22	2.01	0.2156
X_1^2	88.97	1	88.97	15.93	0.0104
X_2^2	602.00	1	602.00	107.76	0.0001
X_3^2	989.60	1	989.60	177.14	<0.0001
残差	27.93	5	5.59		
失拟项	27.93	3	9.31		
绝对误差	0.00	2	0.00		
总和	1659.86	14			

由表 3 可以看出,模型的 P 值 < 0.005 , 表示模型显著, 相关系数 $R^2 = 0.983 2$, 校正决定系数 $AdjR^2 = 0.952 9$, 说明该模型能够预测不同变量对乙酰丙酸收率的影响。根据系数估计值可知, 各变量对乙酰丙酸收率影响的主次因素为: 反应温度 $>$ 反应时间 $>$ 催化剂质量分数。

2.4 响应面分析

反应温度、反应时间和催化剂质量分数之间交互作用对乙酰丙酸收率的影响如图 1~图 3 所示。

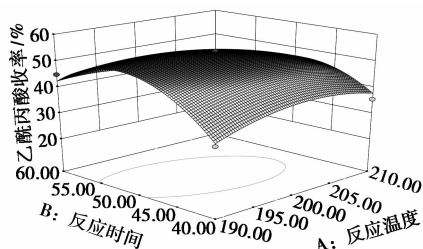


图 1 反应温度和反应时间交互作用对乙酰丙酸收率的影响

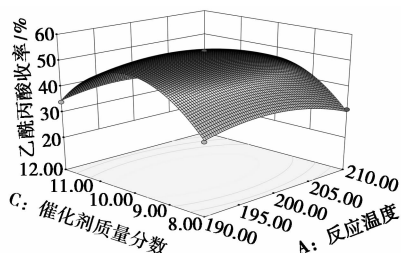


图 2 反应温度和催化剂质量分数交互作用对乙酰丙酸收率的影响

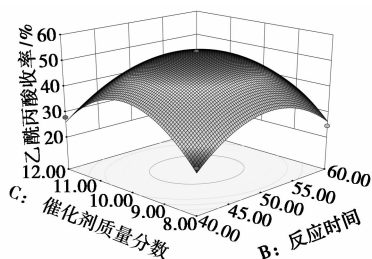


图 3 催化剂质量分数和反应时间交互作用对乙酰丙酸收率的影响

从图 1~图 3 可以看出, 随着反应温度和反应时间的增加, 乙酰丙酸的生成速率升高, 乙酰丙酸收率逐渐增大, 当乙酰丙酸收率达到最高值时, 继续增加反应温度和反应时间, 生成的乙酰丙酸会分解成 α -当归内酯和 β -当归内酯等副产物, 导致乙酰丙酸收率减小。同样, 催化剂的质量分数也存在最佳值, 催化剂过量, 溶液酸性过强, 抑制乙酰丙酸的生成。

2.5 数学模型校验与优化

通过响应面优化得到糠醛废液制备乙酰丙酸的

理想条件为: 氯乙酸为催化剂, 反应温度为 198°C , 反应时间为 50 min , 催化剂质量分数为 10% , 乙酰丙酸收率高达 54.24% , 相对误差为 0.48% 。结果表明, 关于乙酰丙酸收率的模型可靠性强, 可以很好地表示乙酰丙酸收率与各因素之间的关系。

3 结论

以氯乙酸为催化剂, 糠醛废液为原料制备乙酰丙酸, 不仅催化剂酸性污染小, 更解决了制备糠醛产生的大量废水问题。通过 Box-Behnken Design 中心组合试验, 对糠醛废液制备乙酰丙酸的反应过程进行了响应面优化, 结果表明:

(1) 实验范围内, 各因素对乙酰丙酸收率影响的主次因素为: 反应温度 $>$ 反应时间 $>$ 催化剂浓度。

(2) 通过 Design-Expert 8.0.6 软件建立了乙酰丙酸收率关于催化剂质量分数、反应温度、反应时间的二次回归模型, 经验证该模型合理可靠。

(3) 通过响应面法对乙酰丙酸生产的主要影响因素及其之间的相互作用进行了优化, 得到最佳生产条件为: 氯乙酸为催化剂, 反应温度为 198°C , 反应时间为 50 min , 催化剂质量分数为 10% , 乙酰丙酸收率高达 54.24% 。

参考文献

- [1] Cai C M, Zhang T, Kumar R, et al. Integrated furfural production as a renewable fuel and chemical platform from lignocellulosic biomass [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014, 89 (1): 240.
- [2] Demirbad A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals [J]. Energy Conversion and Management, 2001, 42 (11): 1357-1378.
- [3] 杨中志, 蒋剑春, 徐俊明, 等. 生物质加压液化制备生物油研究进展 [J]. 生物质化学工程, 2013, 47 (2): 29-34.
- [4] 姜洪涛, 李会泉, 张懿. 生物质高压液化制生物原油研究进展 [J]. 化工进展, 2006, 25 (1): 8-13.
- [5] 高美香, 刘宗章, 张敏华. 生物质转化制糠醛工艺的研究进展 [J]. 化工进展, 2013, 32 (4): 878-884.
- [6] 朱仕林, 李静丹, 姜小祥等. 5-羟甲基糠醛与乙酰丙酸制备生物基化学品的研究进展 [J]. 生物质化学工程, 2016, 50 (4): 53-59.
- [7] 李静, 张晔, 王君等. 半乳糖常压水解制备乙酰丙酸 [J]. 化学与生物工程, 2012, 29 (10): 37-39.
- [8] 曾姗姗, 林鹿, 刘娣. 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化制备乙酰丙酸的研究 [J]. 现代食品科技, 2012, 28 (8): 964-968.
- [9] 杨莉, 刘毅. 花生壳常压酸水解制备乙酰丙酸 [J]. 花生学报, 2012, 41 (3): 27-32.
- [10] 王春英, 王攀, 漆新华等. 三氯化铁催化蔗糖产乙酰丙酸的研究 [J]. 化工时刊, 2008, 22 (10): 7-9.
- [11] 彭红, 刘玉环, 张景胜等. 生物质生产乙酰丙酸研究进展 [J]. 化工进展, 2009, 28 (12): 2237-2241. ■