

乙酰丙酸的清洁合成及络合萃取法分离制备

吴真^{1,2}, 徐继明^{1,2}, 孙勇³, 徐宁^{1,2}, 戴本林^{1,2}

(1. 淮阴师范学院江苏省生物质能与酶技术重点实验室, 江苏淮安 223300; 2. 淮阴师范学院化学与化工学院, 江苏淮安 223300; 3. 厦门大学能源研究院, 福建厦门 361005)

摘要:以 Fe^{3+} 改性的 ZSM-5X 分子筛作催化剂, 高温条件下利用生物质酶解糖液清洁合成平台化合物——乙酰丙酸, 并以乙酰丙酸的产率为指标, 应用响应面分析方法研究最佳的合成条件。以三辛胺 (TOA) 为萃取剂, 正丁醇、磷酸三丁酯、仲辛醇等为溶剂进行萃取、水相反萃取、分离乙酰丙酸。合成实验结果表明, 在催化剂质量为 5 g, 温度为 200℃, 反应时间为 3.7 h 条件下, 乙酰丙酸的最大产率为 42.76%。优化后的萃取条件为: 选择 $V(\text{正丁醇})/V(\text{三辛胺})$ 为 99/1 或 $V(\text{磷酸三丁酯})/V(\text{三辛胺})$ 为 99.5/0.5 的萃取体系络合萃取乙酰丙酸, 再用水相反萃取, 可达到较好的分离效果。

关键词: 乙酰丙酸; 分子筛催化剂; 酶解液; 络合萃取

中图分类号: TQ353.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)01-0083-04

Clean synthesis of levulinic acid and its separation based on complexometric extraction

WU Zhen^{1,2}, XU Ji-ming^{1,2}, SUN Yong³, XU Ning^{1,2}, DAI Ben-lin^{1,2}

(1. Jiangsu Key Laboratory for Biomass-based Energy and Enzyme Technology, Huaiyin Normal University, Huaian 223300, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Huaiyin Normal University, Huaian 223300, China; 3. School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Levulinic acid is cleanly synthesized via high temperature degradation of glucose in enzymatic hydrolysate using Fe^{3+} modified zeolite molecular sieve ZSM-5X as catalyst. The operation conditions for clean synthesis and separation of levulinic acid are optimized. The results show that when the dosage of catalyst is 5 g, reaction temperature is 200℃ and reaction time is 3.7 hours, the highest yield of levulinic acid is 42.76% (mass fraction). The high efficiency and high selectivity for separating levulinic acid can be achieved by using extraction separation technique based on reversible chemical complexation under the following conditions: 99:1 volumetric ratio of *N*-butyl alcohol and trioctylamine and 99.5:0.5 volumetric ratio of tributyl phosphate and trioctylamine.

Key words: levulinic acid; molecular sieve based catalyst; enzymatic hydrolysate; complexometric extraction

乙酰丙酸 (Levulinic Acid, LA) 是一种应用极为广泛的化工原料, 可以通过酯化、卤化、加氢、氧化脱氢、缩合以及其他化学反应制取各种产品^[1]。乙酰丙酸可由生物质原料水解制得, 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, 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, 在酸存在的条件下, 5-羟甲基糠醛进一

步降解为乙酰丙酸和甲酸, 如图 1 所示^[2]。

传统的木质纤维素资源的水解催化是采用无机酸如盐酸或硫酸作为催化剂, 存在对设备腐蚀严重, 副产物多, 后处理工艺复杂等诸多问题, 不符合当今化学工业绿色化的发展方向^[3-4]。沸石分子筛是固体酸催化剂的一种, 是一种结晶型硅铝酸盐, 具有均匀的孔结构^[5]。ZSM-5 分子筛是美国 Mobil 石油公司首先开发出来的高硅二维孔道的新结构沸石, 属于第二代沸石。ZSM-5 的晶胞组成可以表示为 $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, 具有较好的 (水) 热稳定性, 在催化、分离、生物及纳米材料等领域都有广阔的应用前景。借助 ZSM-5 优良的物理化学性质和结构特点, 通过负载活性组分对其进行修饰改性, 可使其具有更大催化活性^[6-7]。

生物质转化为乙酰丙酸的过程是一个复杂的反应过程, 要得到纯度较高的产品, 必须对降解产物混合物进行分离纯化。乙酰丙酸常用的分离方法有有机溶剂萃取法、真空减压蒸馏法。溶解在有机溶剂

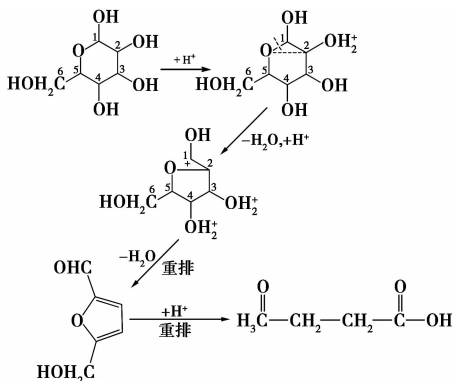


图 1 葡萄糖在酸溶液中降解途径

中的脂肪二胺和脂肪三胺是羧酸十分优良的萃取剂,脂肪胺与羧酸通过酸碱结合这一可逆反应形成络合物,实现相转移而进入有机相,胺对羧酸的选择性很高^[8-10]。三辛胺(TOA)因其碱性适中被推荐为有机酸最适宜的反应萃取剂之一。

笔者探讨了以酶解糖液为原料制备乙酰丙酸的合成及分离工艺,即通过响应面分析方法研究最佳的合成条件,并采用络合萃取技术对催化反应制得的乙酰丙酸溶液进行萃取,分离乙酰丙酸。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

酶解糖液:由玉米芯木糖渣(干基中纤维素质量分数为 55.87%,木质素质量分数为 27.32%,半纤维素质量分数为 7.92%,其他为 8.89%)酶水解制得,酶解糖液的组分如表 1 所示。

表 1 酶解糖液主要组分

组分	总还原糖	葡萄糖	木糖	阿拉伯糖
质量浓度/(g·L ⁻¹)	96.71	78.35	11.72	0.67

KCFD03-10 磁力搅拌反应釜:设计压力为 12 MPa,设计温度为 320℃,加热功率为 1 kW,山东烟台松岭化工设备有限公司生产。

ZSM-5X 分子筛:相对结晶度≥93%, $m(\text{SiO}_2)$: $m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 25 \sim 27$,总比表面积≥440 m²/g,山东齐鲁华信高科有限公司生产。

三氯化铁(含六分子结晶水)、三辛胺(TOA)、正丁醇、磷酸三丁酯、仲辛醇等试剂均为分析纯。

1.2 分子筛改性

称取 ZSM-5X 分子筛 50 g, FeCl₃·6H₂O 13.5 g,与 500 mL 纯水混合,置于 80℃ 水浴中加热搅拌 4 h。反应结束后降至室温,布氏漏斗过滤并用纯水冲洗滤饼,滤饼置于 105℃ 鼓风干燥箱中干燥 2 h,再转入马弗炉中于 550℃ 焙烧 4 h,降温冷却,破碎至 20~40 目,待用。

1.3 催化反应条件优化实验

酶解糖液稀释至葡萄糖质量浓度为 50 g/L,每次反应量取 100 mL,加入一定质量改性后的分子筛催化剂,于磁力搅拌反应釜中进行高温催化反应,设定转速为 200 r/min。反应结束后冷却至室温。反应产物先经滤纸过滤,再经 0.22 μm 有机滤膜过滤。采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)仪测定乙酰丙酸质量分数,并计算乙酰丙酸的产率(乙酰丙酸质量与初始葡萄糖质量比)。

通过前期单因素实验所得较优的催化反应条件及参考相关文献,选取催化剂质量(g)、反应温度(℃)、反应时间(h)作为响应曲面法考察因素。以乙酰丙酸的产率(%)为响应值,利用 Design Expert 8.0 软件设计了 3 因素 3 水平的响应面法实验,共有 17 个实验点。根据实验表进行实验操作,对数据进行二次回归拟合,得到带交互项和平方项的二次方程。分析各因素的主效应和交互效应,在一定的水平范围内求出最佳值。因素水平见表 2,实验设计及结果见表 3。

表 2 响应面分析因素及水平

水平	因素		
	催化剂质量(A)/g	反应温度(B)/℃	反应时间(C)/h
-1	2	200	3
0	4	220	4
1	6	240	5

1.4 乙酰丙酸溶液萃取实验

首先分别用正丁醇、仲辛醇、磷酸三丁酯等有机溶剂对催化反应制得的乙酰丙酸溶液进行等体积萃取,萃取操作于 20℃ 在 500 mL 梨形分液漏斗中进行,萃取结束后静置分层,分别测定萃取相及萃余相中乙酰丙酸的含量,两相中的质量比即为乙酰丙酸在两相中的分配系数。采用等体积的纯水对萃取相进行反萃取,操作步骤相同。优选出较佳的溶剂。

再采用有机溶剂络合萃取法分离提取乙酰丙酸。以三辛胺(TOA)为萃取剂,与已优选出的溶剂配制成一系列体积比的萃取体系,对催化反应制得的乙酰丙酸溶液进行等体积萃取及反萃取实验,操作步骤同上,优化出较佳的萃取体系。

1.5 产物分析方法

采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)测定乙酰丙酸含量。GC-MS 分析在 Agilent 5975 惰性气体气质联用仪上进行。色谱柱为毛细管柱 HP INNOWAX-30 m × 0.25 mm × 0.25 μm 或 DB FFAP-30 m × 0.25 mm × 0.25 μm;载气为氦气,流速为 0.80 mL/min;80℃ 停留 3 min,升温速度为 10℃/min,250℃ 停留 10 min。

2 结果与讨论

2.1 催化反应条件优化实验

2.1.1 响应面实验结果及方差分析

响应面实验设计与实验结果如表 3 所示。

表3 Box-Behnken 实验设计表及结果

试验号	因素水平			产率/%
	A	B	C	
1	0	0	0	41.67
2	-1	0	1	37.51
3	0	0	0	41.63
4	0	1	-1	38.43
5	1	0	-1	40.62
6	0	0	0	41.60
7	0	1	1	35.17
8	1	1	0	38.63
9	1	0	1	39.44
10	-1	-1	0	39.27
11	-1	1	0	36.75
12	0	0	0	41.52
13	-1	0	-1	39.71
14	0	-1	-1	43.69
15	0	-1	1	41.87
16	1	-1	0	42.77
17	0	0	0	41.59

B ²	3.43	1	3.43	5.13	0.0579
C ²	3.70	1	3.70	5.54	0.0509
残差误差	4.68	7	0.67		
失拟	4.68	3	1.56		
纯误差	0.000	4	0.000		
合计	83.58	16			

2.1.2 响应曲面分析

对回归方程中的 AB、AC、BC 交互项作响应曲面图,分别见图 2。

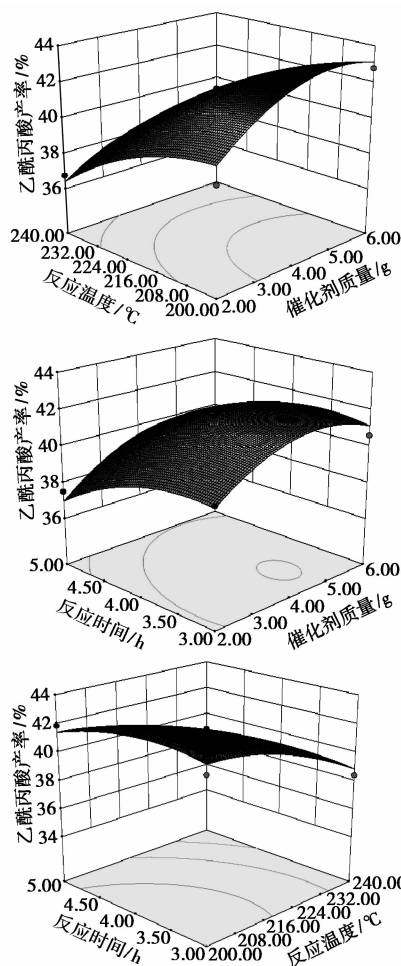


图2 催化剂质量、反应温度及反应时间对乙酰丙酸产率影响的响应面分析

2.1.3 最佳方案的预测与验证

利用 Design Expert 8.0 软件对回归方程进行求解,在实验因素水平范围内预测最佳合成条件为:催化剂质量为 4.99 g,反应温度为 200℃,反应时间为 3.70 h,在此条件下乙酰丙酸的产率为 43.514 8%。考虑到实验操作的可行性,将合成的最佳条件修正为:催化剂质量为 5.0 g,反应温度为 200℃,反应时间为 3.7 h。在此条件下进行 3 次验证性实验,测得

根据实验结果建立乙酰丙酸产率与催化反应参数的数学模型,最终得到的二次多项回归方程为:

$$Y = 41.63 + 1.03A - 2.33B - 1.06C - 0.14AB + 0.26AC - 0.36BC - 1.37A^2 - 0.90B^2 - 0.94C^2$$

通过对回归方程进行方差分析,验证回归模型及各参数的显著度,结果见表 4。软件分析得到模型的决定系数 (R -Squared) 为 94.40%,大于 90%,表明乙酰丙酸产率变化可由此模型解释,与实际情况拟合很好。变异系数 (CV) 反映模型的置信度, CV 值越低模型的置信度越高,试验的 CV 值为 2.04%,说明模型方程能够较好地反映真实值,故可使用该模型来分析响应值的变化。

表4 回归模型方差分析表

方差来源	平方和	自由度	均方	F 值	p-value	
Model	78.90	9	8.77	13.12	0.0013	significant
A	8.45	1	8.45	12.64	0.0093	
B	43.34	1	43.34	64.84	<0.0001	
C	8.95	1	8.95	13.38	0.0081	
AB	0.66	1	0.66	0.98	0.3548	
AC	0.26	1	0.26	0.39	0.5525	
BC	0.52	1	0.52	0.78	0.4077	
A ²	7.93	1	7.93	11.87	0.0108	

乙酰丙酸的产率为 42.76%，与理论预测值的相对误差为 1.73%，说明回归方程对乙酰丙酸的产率预测比较可靠。

2.2 乙酰丙酸溶液萃取实验

溶剂优选实验结果如表 5 所示。由表 5 可以看出，正丁醇、磷酸三丁酯及仲辛醇 3 种溶剂单独或复配萃取乙酰丙酸溶液，正丁醇单独萃取的效果相对较好，但萃取分配系数不高，只有 0.95。

表 5 不同溶剂萃取乙酰丙酸的分配系数

萃取/ 反萃取	正丁醇	磷酸三丁酯 (TBP)	V(正丁醇)/V(磷酸 三丁酯)(1:1)	仲辛醇
萃取	0.95	0.91	0.85	0.32
反萃取	1.61	1.62	2.24	7.93

萃取体系优选实验结果如表 6 及表 7 所示。由表 6 可以看出，正丁醇/三辛胺萃取体系中三辛胺的体积越大，萃取分配系数越高，相应的反萃取分配系数越低。当正丁醇与三辛胺的体积比为 90:10 时，萃取分配系数达到 15.64，反萃取分配系数为 0.072。考虑到工艺的可行性及生产成本，可选择正丁醇与三辛胺体积比为 99:1 的萃取体系。不同体积比的磷酸三丁酯/三辛胺萃取体系的萃取分配系数如表 7 所示，可选择磷酸三丁酯与三辛胺体积比为 99.5:0.5 的萃取体系。

表 6 正丁醇 + 三辛胺 (TOA) 络合萃取乙酰丙酸的分配系数

萃取/ 反萃取	V(正丁醇):V(三辛胺)				
	100:0	99:1	97:3	95:5	90:10
萃取	0.95	2.37	6.59	15.22	15.64
反萃取	1.61	0.70	0.23	0.11	0.072

表 7 磷酸三丁酯 + 三辛胺 (TOA) 络合萃取乙酰丙酸的分配系数

萃取/ 反萃取	V(磷酸三丁酯):V(三辛胺)				
	100:0	99.5:0.5	99:1	97:3	95:5
萃取	0.91	1.00	1.06	4.33	9.75
反萃取	1.62	1.46	0.97	0.24	0.098

优化后的萃取实验条件为：以三辛胺为萃取剂，选择正丁醇或磷酸三丁酯为溶剂，络合萃取乙酰丙酸。可选择 V(正丁醇):V(三辛胺)为 99:1 或 V(磷酸三丁酯):V(三辛胺)为 99.5:0.5 的萃取体系萃取乙酰丙酸，再用水相反萃取，实现乙酰丙酸的有

效分离。

3 结论

(1) 生物质转化为乙酰丙酸的过程是一个复杂的反应过程，以酶解糖液为原料，改性后的 ZSM-5X 型分子筛作催化剂，高温催化酶解糖液中的葡萄糖降解产生乙酰丙酸，水解产物较清洁，有利于乙酰丙酸的分离纯化。

(2) 改性后的 ZSM-5X 型分子筛可有效催化葡萄糖降解产生乙酰丙酸，应用响应面分析方法对乙酰丙酸进行优化的最佳的合成条件为：催化剂质量为 5.0 g，反应温度为 200℃，反应时间为 3.7 h，此条件下乙酰丙酸的产率为 42.76%。

(3) 有机溶剂络合萃取法分离乙酰丙酸的效果较好。以三辛胺 (TOA) 为萃取剂，正丁醇或磷酸三丁酯为溶剂，优化后的萃取条件为：选择 V(正丁醇):V(三辛胺)为 99:1 或 V(磷酸三丁酯):V(三辛胺)为 99.5:0.5 的萃取体系络合萃取乙酰丙酸，再用水相反萃取，可达到较好的分离效果。

参考文献

- [1] Chang C, Cen P L, Ma X J. Levulinic acid production from wheat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98: 1448 - 1453.
- [2] 孙勇. 木质纤维甲酸体系低温水解及其机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2008.
- [3] Bozell J J, Moens L, Elliott D C, *et al.* Production of levulinic acid and use as a platform chemical for derived products[J]. *Resources Conservation and Recycling*, 2000, 28: 227 - 239.
- [4] 彭红, 刘玉环, 张锦胜, 等. 生物质生产乙酰丙酸研究进展[J]. *化工进展*, 2009, 28(12): 2237 - 2241.
- [5] Lourvanij K, Rorrer G L. Reaction rates for the partial dehydration of glucose to organic acids in solid-acid, molecular-sieving catalyst powders[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1997, 69: 35 - 44.
- [6] 窦涛, 冯芳霞. ZSM-5 沸石的合成及表征[J]. *石油学报*, 1997, 13(1): 100 - 105.
- [7] 蔡进军, 丁伟, 刘从华, 等. ZSM-5 分子筛的复合改性及催化裂化性能[J]. *工业催化*, 2012, 20(12): 41 - 44.
- [8] Uslu H, Kirbaslar S I. Equilibrium studies of extraction of levulinic acid by (triethylamine (TOA) + ester) solvents[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2008, 53(7): 1557 - 1563.
- [9] Uslu H, Kirbaslar S I, Wasewar K L. Reactive extraction of levulinic acid by amberlite LA-2 extractant[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2009, 54(3): 712 - 718.
- [10] Steensma M, Kuipers N J M, Haan A B. Modelling and experimental evaluation of reaction kinetics in reactive extraction for chiral separation of amines, amino acids and amino-alcohols[J]. *Chemical Engineering Science*, 2007, 62(5): 1395 - 1407. ■