

文章编号:2095-0411(2018)02-0014-09

SnCl₄催化玉米芯高效制备乙酰丙酸的工艺研究

卿 青,郭 琪,周琳琳,高晓航,张 跃

(常州大学 制药与生命科学学院,江苏 常州 213164)

摘要:以金属氯化物为催化剂,采用高温高压法催化玉米芯制备乙酰丙酸。考察了不同金属离子对催化后各个产物的影响,并采用响应面法考察了底物质量浓度、催化剂浓度、反应温度和时间对乙酰丙酸产率的影响,对催化体系进行了优化,建立二次回归模型并进行验证。结果表明:底物质量浓度为25g/L,催化剂浓度为80mmol/L,在193℃下反应10min时所得乙酰丙酸产率最大,为78.06%。

关键词:乙酰丙酸;玉米芯;响应面法;金属氯化物;催化反应

中图分类号:TK 8

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.02.003

Study on High Efficiency Catalytical Preparation of Levulinic Acid from Corncob by SnCl₄

QING Qing, GUO Qi, ZHOU Linlin, GAO Xiaohang, ZHANG Yue

(School of Pharmaceutical Engineering & Life Sciences, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Levulinic acid (LA) was catalytically prepared from corncobs at high temperature and with different metal chlorides. The influence of different types of metal ions on product distribution during catalytic reaction has been investigated. Furthermore, for the purpose of increasing LA yield in this catalytic system, four factors including substrate concentration, catalyst concentration, reaction temperature and time were studied by response surface method (RSM). This catalytic system was optimized and quadratic regression model was established and veriflicated. The experimental results indicated that the optimal conditions are as follows: the substrate concentration was 25g/L, SnCl₄ · 5H₂O concentration was 80mmol/L, the temperature was 193℃ and the time was 10min, the highest LA yield could reach to 78.06%.

Key words: levulinic acid; corncob; response surface method; metal chlorides; catalytic reaction

可再生资源是我国可持续发展战略的基础,其有效利用是促进社会进步和国民生活水平提高的关

收稿日期:2017-11-19。

基金项目:江苏省高校自然科学研究面上项目(15KJB530002);江苏省自然科学基金青年基金(BK20140258)。

作者简介:卿青(1982—),女,湖南长沙人,博士,副教授。E-mail: qqing@cczu.edu.cn

键因素之一。随着石油等不可再生矿物资源储量的逐年减少,开发一种可替代石油或减轻对其依赖性的可再生资源显得十分重要^[1-2]。木质纤维素主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,可用于生产生物燃料、生物聚合物或其他有价值的化工中间体。木质纤维素具有来源丰富、价格低廉且可再生等优点并可通过生物炼制过程转化为各种有价值的平台化合物,因而成为世界各国新能源战略发展的重点^[3]。我国是农业大国,植物纤维资源丰富,其中玉米芯是我国各类秸秆资源中利用率最高的种类,其可收集利用率达97%。2016年我国的玉米年产量约为2.196亿吨,可以副产4600万吨左右的玉米芯。目前我国废弃的玉米芯主要用作工业原料、食用菌基料、生物饲料等,但其大部分仍以直接焚烧的方式简单粗放处理,造成了严重的环境污染和资源浪费。因此,农业废弃物玉米芯的资源化、商品化、高值化利用备受关注^[4-6]。

乙酰丙酸(LA)又名果糖酸,其分子中含有一个羰基、一个羧基和 α 氢,活泼性高,通过发生酯化、卤化、加氢、氧化脱氢、缩合等化学反应可制得一系列高附加值且具有市场前景的产品,被美国能源部(DOE)选为12种“生物质最高附加值化学品”之一^[7-9]。葡萄糖和果糖是催化制备LA最早采用的原料,其催化制备产量较高,但是单体糖的高成本限制了其在LA工业化生产中的大规模应用。木质纤维素原料中的纤维素因其丰富性和低成本性成为大规模工业化生产LA的必然趋势。目前,工业上通常以无机酸作为催化剂直接催化木质纤维素原料中的纤维素降解成单糖(葡萄糖或果糖),单糖再脱水环化生成5-羟甲基糠醛(HMF),HMF再经脱羧反应生成LA。常用的催化剂无机酸如H₂SO₄,HCl等^[10-12]。无机酸催化虽然反应效率较高,但通常伴随着严重的环境污染和设备腐蚀问题。作为液体催化剂的替代品,固体酸催化剂近年来引起广泛关注。尽管固体酸在以葡萄糖和果糖等水溶性物质为反应底物的催化过程中展现了相当高的活性,但其与固体生物质之间固-固传质的限制使其并不适用于水不溶性物质的催化过程^[13-16]。与此同时,近年来金属无机盐在生物质下游衍生化学品催化过程中的应用使其成为制备LA的可能替代催化剂。与上述方法相比,无机盐显示出更好的催化效果、腐蚀性小、成本较低、且更容易回收再利用^[17-20]。

本研究着重考察了不同金属氯化物对玉米芯中的纤维素降解生成葡萄糖进而催化生产LA的影响,通过响应面法(RSM)进行多元回归分析,考察了底物质量浓度、催化剂浓度、反应温度和时间及其相互作用对LA产率的影响,建立了一种高效催化玉米芯生产LA的催化体系。

1 实验部分

1.1 实验试剂

玉米芯取自河南新乡农田(中国河南省),先将其洗净在45℃烘干至恒重,再粉碎至250~420 μ m待用。根据美国可再生能源实验室(NREL)标准分析方法测其组分,结果显示玉米芯中含有32.63%纤维素,31.70%半纤维素,17.80%木质素,1.90%灰分。实验中所用的SnCl₄·5H₂O,FeCl₃·6H₂O,AlCl₃·6H₂O,CuCl₂·2H₂O,CoCl₂·6H₂O等,均购自国药集团化学试剂有限公司(中国上海市)。

1.2 实验仪器

数显高温反应釜(丹徒环球机电配件厂,中国);W201恒温水浴锅(上海申生科技有限公司,中国);LDZX-50KBS全自动蒸汽灭菌锅(上海申安医疗器械厂,中国);TGL-16G型高速离心机(上海安亭科学仪器厂,中国)。

1.3 催化玉米芯制备LA

催化反应在一个容积为100mL的高温高压磁力搅拌反应釜中进行,将定量的玉米芯、金属氯化物

和 20mL 水加入反应釜,迅速升温至目标温度并开始计时。反应结束后,将反应釜快速置于冰水浴中冷却至室温。将反应后的悬浊液固液分离,固体用蒸馏水洗涤去除吸附的金属离子和游离的糖后烘干,低温保存以备后续分析。液体在分析前用 0.22 μ m 的滤膜过滤。

1.4 产物的定量分析

反应液中 LA、糠醛、5-羟甲基糠醛(HMF)、木糖、葡萄糖的浓度采用 Waters 高效液相色谱仪分析定量。该液相色谱配备有 Aminex HPX-87H 柱和示差折光检测器进行检测分析。测试条件:流动相采用 0.005mol/L H_2SO_4 ;流速为 0.6mL/min;柱温为 65 $^{\circ}C$,单次进样量为 20 μ L。样品浓度的计算采用外标法,以待测物质的标准品配制一组浓度梯度的标准液,并测定峰面积与样品浓度的标准曲线,根据标准曲线计算可得各物质的浓度。最后代入公式求得产率。

LA 的产率和糠醛的产率计算公式分别如下:

$$\begin{aligned} \text{LA 产率} &= \frac{\text{LA 的质量浓度}}{\text{底物质量浓度} \times \text{纤维素含量}} \times \frac{180 \times 0.9}{116} \times 100 \\ \text{糠醛产率} &= \frac{\text{糠醛质量浓度}}{\text{底物质量浓度} \times \text{半纤维素含量}} \times \frac{150 \times 0.88}{96} \times 100 \\ \text{固体回收率} &= \frac{\text{反应后剩余的固体(g)}}{\text{反应前的固体(g)}} \times 100 \\ \text{各组分去除率} &= \frac{\text{反应前的组分含量} - \text{反应后的组分含量} \times \text{固体回收率}}{\text{反应前的组分含量}} \times 100 \end{aligned}$$

1.5 固体组分分析

称取 0.3g 待测样品于试管中,加入 3mL 72% H_2SO_4 ,充分搅拌使其浸润,置于 30 $^{\circ}C$ 的恒温水浴锅中反应 1h,每隔 10min 用玻璃棒搅拌一次,搅拌过程中尽量使样品不粘到试管壁上而不能充分水解。

水浴结束后将试管取出,缓慢加入去离子水,将试管底部的样品全部转移至可密封的玻璃瓶中,用去离子水定容至 87mL,最后用纱布将瓶口密封好,放在 121 $^{\circ}C$ 灭菌锅中反应 1h。反应结束后,冷却至室温,吸取上层清液于玻璃培养皿中,加入适量碳酸钙,调节 pH 至 7,将悬浊液倒入离心管中,离心,取上层清液,过滤,用 HPLC 法测定液体中还原糖的含量。玻璃瓶中的样品用砂芯漏斗抽滤,用去离子水洗涤至中性,收集固体,烘干并称重,放入坩埚中,在 550 $^{\circ}C$ 下煅烧 4h,最后称量灰分的质量并计算木质素的含量。

有关公式如下:

$$\begin{aligned} \text{纤维素含量} &= \frac{(\text{葡萄糖} + \text{甘露糖} + \text{纤维二糖}) \text{的质量浓度} \times 87\text{mL} \times 0.9}{0.3\text{g} \times 1\,000} \times 100 \\ \text{半纤维素含量} &= \frac{(\text{木糖} + \text{半乳糖} + \text{阿拉伯糖}) \times 87\text{mL} \times 0.88}{0.3\text{g} \times 1\,000} \times 100 \\ \text{木质素含量} &= \frac{\text{灰化前质量} - \text{灰化后质量}}{0.3\text{g}} \times 100 \\ \text{灰分含量} &= \frac{\text{灰化后质量}}{0.3\text{g}} \times 100 \end{aligned}$$

1.6 实验设计

在前期初步的单因素试验基础上,根据 Box-Behnken 设计原则,选取底物浓度、催化剂加载量、温度和时间对 LA 产率影响较显著的 4 个因素,以 LA 的产率为响应值,设计 4 因素 3 水平的响应面正交试验,

用软件 Design Expert, version 8.0.5.0(Stat Ease, Inc. USA)设计出 29 组实验,对每个反应进行回归分析,以便估计组合的独立变量对反应的影响。对每个响应进行可能的线性测试(二次和三次模型),以找出最佳拟合模型,本实验回归系数计算使用的是二次模型。此外,使用方差分析(ANOVA)对模型进行统计分析。通过比较 R^2 和调整的 R^2 来评价模型的失拟性。统计学显著性由 F 值(方差检验量)和 P 值(显著性)来确定。此响应面试验的编码水平表如表 1 所示。所有的实验都是随机进行的,以 LA 的产率作为考察对象,数据经线性回归处理拟合成一个二次多项式模型

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_{2i} + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j + \delta$$

式中: y 为响应值; x_i 为自变量; k 为自变量的个数;
 β_0 为常数项; β_i 为一次项系数; β_{ii} 为二次项系数; β_{ij}
为交互项系数; δ 为随机误差。

2 结果与讨论

2.1 金属氯化物种类对产物产率的影响

为探讨不同金属氯化物对玉米芯催化转化生产 LA 的影响,本实验选取了 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等金属氯化物,分别考察不同金属离子对 LA、糠醛、HMF、葡萄糖、木糖、甲酸和乙酸等产率的影响,筛选出能催化纤维素高效且高选择性地生产 LA 的催化剂。为提高木质纤维素原料的综合利用率,实验中同时考察了在该体系下半纤维素降解生成糠醛的情况,结果如表 2 所示。

表 2 不同金属离子对玉米芯催化降解产物的影响

种类	产率/%		质量浓度/(g · L ⁻¹)				
	糠醛	LA	HMF	葡萄糖	木糖	甲酸	乙酸
SnCl ₄	24.70±1.21	66.72±3.21	0.03±0.01	0.16±0.02	0.20±0.02	5.26±0.81	2.03±0.34
FeCl ₃	44.92±1.42	22.71±1.21	0.80±0.05	5.12±0.32	0.96±0.12	2.70±0.67	2.14±0.63
AlCl ₃	14.08±1.08	30.92±1.49	0.44±0.03	0.23±0.08	0.12±0.01	4.76±0.89	2.46±0.78
CuCl ₂	34.52±1.22	33.41±1.42	0.82±0.09	1.05±0.12	0.16±0.03	3.55±0.65	1.99±0.67
CoCl ₂	34.66±1.31	1.71±0.23	0.40±0.02	0.78±0.04	0.66±0.22	1.04±0.29	2.07±0.77

不同的金属离子对产物的分布及产率的影响差异较大,其中 SnCl_4 的催化效果最佳,LA 产率达到 66.72%,同时此体系中糠醛产率也达到 24.70%。在催化过程中,玉米芯中的纤维素首先降解成葡萄糖,部分葡萄糖异构化生成果糖,果糖或葡萄糖脱水环化成 HMF,由于 HMF 不稳定,在酸性条件下可迅速降解生成 LA 和甲酸,甚至直接生成副产物胡敏素。体系中生成的 LA 也可进一步降解成甲酸和乙酸,因此催化产物分布较广,催化体系对于目标产物 LA 的选择性显得尤为重要。表 2 中的 SnCl_4 催化体系,HMF 和葡萄糖质量浓度最低、甲酸质量浓度最高,这一现象也表明了 SnCl_4 生产 LA 的高催化效能,促进了中间产物向 LA 的转化。在其他 4 种金属离子的催化体系中, FeCl_3 生产糠醛的催化效果最好,糠醛产率达到 44.92%。其他 3 种金属离子在此催化体系中表现出的催化效能较差,其中 CoCl_2 可能对 LA 的生产有一定的抑制作用。

2.2 响应面模型分析

为进一步考察催化条件对 LA 产率的影响,本研究选用玉米芯为底物, SnCl_4 为均相催化剂,通过

Box-Behnken 设计(BBD)设计,以获得较高的 LA 产率为目的筛选出最优条件。催化反应结束后,测定反应后剩余固体,反应液中 LA、糠醛、HMF、葡萄糖、木糖、甲酸、乙酸等指标,并以最高 LA 产率为最终目标进行筛选和优化,结果如表 3 所示。

表 3 响应面结果分析

序号	底物质量 浓度/(g·L ⁻¹)	SnCl ₄ 浓度/ (mmol·L ⁻¹)	温度/ ℃	时间/ min	质量浓度/(g·L ⁻¹)					产率/%	
					HMF	葡萄糖	木糖	甲酸	乙酸	糠醛	LA
1	75	60	180	50	0	0.06	0.47	7.86	3.12	8.43	62.78
2	50	60	180	30	0	0.05	0.36	5.60	2.11	19.08	69.35
3	50	60	180	30	0	0.08	0.26	5.23	2.01	20.13	65.07
4	50	60	200	50	0	0.06	0.43	5.02	2.22	0.00	66.68
5	25	60	180	10	0.18	1.23	0.26	2.42	0.95	46.81	62.20
6	50	60	180	30	0	0.05	0.30	5.11	1.90	19.97	64.11
7	25	60	200	30	0	0.13	0.26	7.75	1.01	12.20	73.05
8	50	80	180	10	0.12	0.80	0.33	5.11	0.90	33.02	65.99
9	50	40	180	50	0	0.07	0.25	5.01	2.15	21.25	63.42
10	50	60	180	30	0	0.14	0.27	5.55	2.13	21.86	67.18
11	25	60	160	30	0.2	2.03	0.38	1.32	0.90	50.21	27.68
12	50	80	180	50	0	0.05	0.28	5.52	1.98	8.54	66.60
13	75	60	200	30	0	0.07	0.48	6.94	3.05	5.85	60.85
14	50	60	200	10	0	0.05	0.26	5.47	2.09	21.09	68.95
15	50	60	180	30	0	0.05	0.31	4.97	1.85	17.14	63.38
16	25	60	180	50	0	0.03	0.21	2.76	0.96	16.41	69.13
17	75	60	160	30	0.63	7.09	0.80	3.19	2.77	36.55	20.33
18	50	40	160	30	0.45	4.84	0.64	2.16	2.04	48.35	19.31
19	25	80	180	30	0	0.03	0.11	2.98	1.02	22.23	72.01
20	50	60	160	50	0.35	3.51	0.64	3.78	1.93	31.26	44.48
21	75	60	180	10	0.74	4.51	0.62	6.43	2.91	35.18	52.60
22	25	40	180	30	0	0.13	0.24	2.59	0.95	34.68	68.58
23	50	80	160	30	0.34	3.57	0.51	3.56	1.71	31.49	41.77
24	50	40	200	30	0	0.05	0.34	4.37	1.91	9.59	58.63
25	50	80	200	30	0	0.05	0.32	3.67	1.88	0.00	59.65
26	50	60	160	10	0.41	4.09	1.39	1.26	1.85	52.84	9.66
27	75	40	180	30	0.13	1.18	0.39	6.94	3.00	21.13	58.36
28	75	80	180	30	0	0.05	0.29	8.09	2.99	10.34	64.34
29	50	40	180	10	0.72	4.75	0.46	3.50	1.94	44.31	41.28

由表 3 可知,在底物质量浓度 25g/L、催化剂浓度为 60mmol/L、温度为 200℃ 条件下反应 30min 时,LA 产率达到最大为 73.05%。同时,此条件下检测到较多的甲酸和较少的糠醛(12.20%),但未检测到 HMF。这可能是由于该催化体系对 HMF 的降解效果明显,在催化过程中 HMF 快速降解并且几乎全部转化成了 LA。当底物质量浓度为 50g/L、催化剂浓度为 40mmol/L、温度为 160℃ 条件下反应 30min 时(样品 18),糠醛的产率达到最大为 48.35%,此时 LA 产率仅为 19.31%。与此同时,较多的葡萄糖(4.84g/L)和较少的木糖(0.45g/L)被检测到,间接证明该条件有利于木糖的降解而不利于纤维素及葡萄糖的降解反应。两个反应条件相比,温度高、催化剂浓度大时有利于 LA 的生成,而温度低、催化剂浓度低时糠醛产率较高,此条件下的半纤维素基本全部水解而保留了大部分纤维素,这主要是因为半纤维素为无序非晶结构,在同等条件下较结晶纤维素更易水解。因此相比于糠醛,LA 的生成需要更苛

刻的催化条件。在本文所述的催化体系中,SnCl₄能有效水解玉米芯中的纤维素,并将其催化降解生成LA,同时将半纤维素降解成糠醛,但由于糠醛在高温条件下不稳定,极易被进一步降解,因此生产LA的最优条件下糠醛的产率并不高。

2.3 二次回归拟合与响应面分析

利用 Design-expert 软件对表3的LA的产率进行回归分析,建立二次响应面模型,通过给定显著变量的回归分析来模拟LA产率和影响因素之间的关系,拟合的二次模型方程如下

$$R1 = 65.82 - 4.45 \times A + 5.07 \times B + 18.72 \times C + 6.03 \times D + 0.64 \times AB - 1.21 \times AC + 0.81 \times AD - 5.36 \times BC - 5.38 \times BD - 9.27 \times CD - 0.52 \times A^2 - 2.01 \times B^2 - 18.13 \times C^2 - 2.78 \times D^2$$

式中:R1,A,B,C和D分别为LA产率、底物质量浓度、催化剂浓度、反应温度和处理时间。在上述模型方程式中,回归系数的正值表示协同效应,而负值表示拮抗效应。

对LA产率二次多项式进行方差分析,结果见表4所示。模型的F值为26.38,P值为<0.0001,当此值<0.05时则表明该模型是显著的,即用回归方程表示各影响因子与响应值之间的关系时,其应变量与全体自变量之间的线性关系显著。每个参数系数的显著性是由P值决定的,如果P值小于0.05,则证明它们是显著的。P值越大,相应同期系数的显著性就会随之减小。因素B,C,D,BC,BD,CD和C²之间的交互作用对LA产率的影响都是显著的,根据P值确定其不显著的失拟项所有实验的信噪比都大于4,充分证明了构建模型的可靠性及其设计上的可行性。由图1残差正态图和图2预测值与实际值的关系可知,R²值分别达到0.9758和0.9635。说明两者之间具有高度的相关性。以上这些统计充分说明了本研究建立的模型适用于表示实验数据,并且良好地描述了变量和响应值之间的相关性。

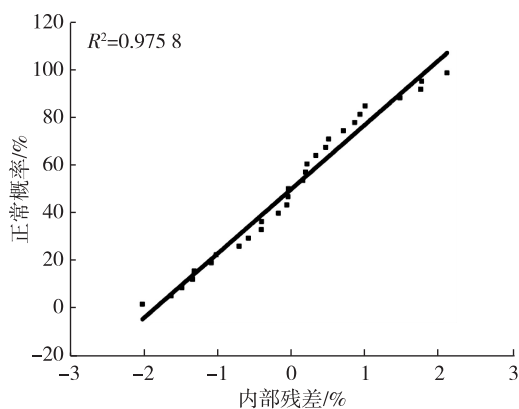


图1 残差正态分布图

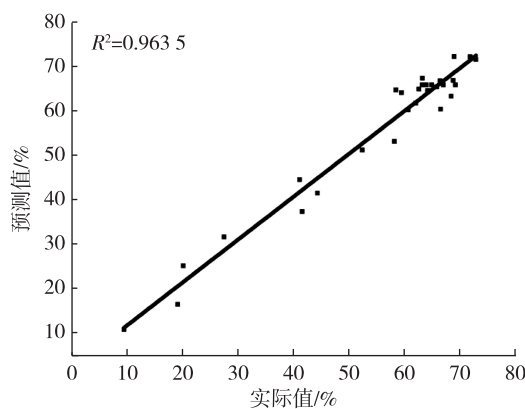


图2 LA产率预测值和实际值的比较

为更直观的表现4个因素对LA产率的影响,利用 Design Expert 软件对表3中数据进行回归拟合,得到二次回归方程的响应面及其3D图,如图3所示。由图可以直观的看出各因子对响应值的影响变化趋势,充分反应了底物质量浓度、催化剂浓度、温度和时间的交互作用对LA产率的影响。由图3可知,随着底物质量浓度的增加,LA产率逐渐下降,但影响并不显著。在其他3个因素作用下,LA产率先增加后减小,其中温度和时间的交互作用最明显,其次是与催化剂浓度的作用,而底物质量浓度的影响较弱,这些因素都反应了催化反应的苛刻程度。同时,由表3可看出时间对糠醛产率影响最大,当时间超过最佳条件,糠醛产率明显下降,进一步降解成胡敏素和其他副产物,两者相比,在本研究建立的催化体系中LA稳定性大于糠醛。根据二次多项式模型结果,确定了最佳反应条件:底物质量浓度为

25g/L, 催化剂浓度为 80mmol/L, 在 193℃ 下反应 10min。

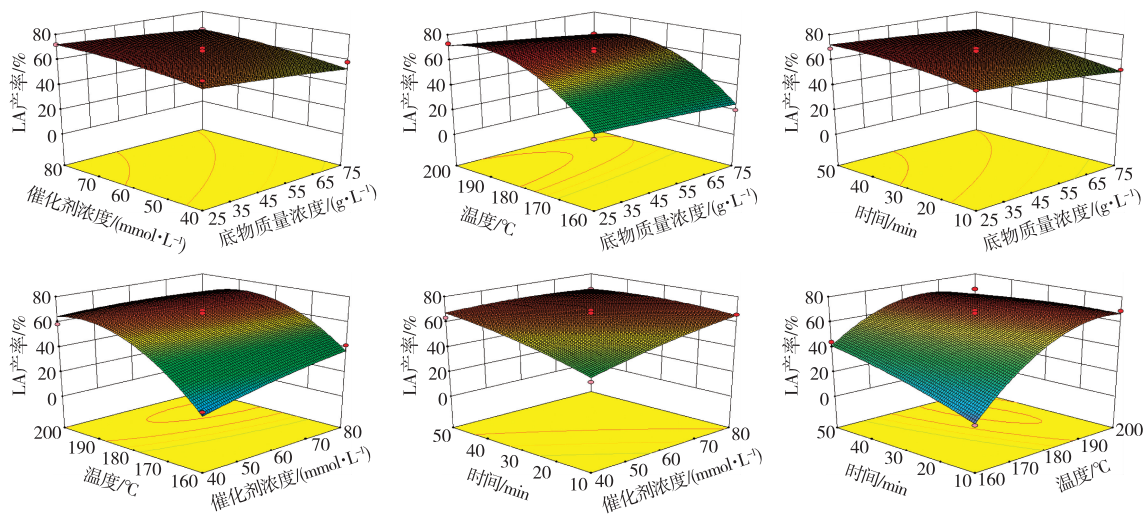


图 3 底物质量浓度、催化剂浓度、温度和时间两两因素之间对 LA 产率的影响

表 4 回归分析结果

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值	显著性
模型	7 964. 70	14	568. 91	26. 38	<0. 000 1	显著
A	237. 54	1	237. 54	11. 01	0. 005 1	
B	307. 85	1	307. 85	14. 27	0. 002 0	显著
C	4 203. 01	1	4 203. 01	194. 88	<0. 000 1	显著
D	436. 93	1	436. 93	20. 26	0. 000 5	显著
AB	1. 63	1	1. 63	0. 08	0. 787 7	
AC	5. 88	1	5. 88	0. 27	0. 609 7	
AD	2. 64	1	2. 64	0. 12	0. 731 6	
BC	114. 92	1	114. 92	5. 33	0. 036 8	显著
BD	115. 89	1	115. 89	5. 37	0. 036 1	显著
CD	343. 92	1	343. 92	15. 95	0. 001 3	显著
A ²	1. 74	1	1. 74	0. 08	0. 780 8	
B ²	26. 30	1	26. 30	1. 22	0. 288 1	
C ²	2131. 17	1	2131. 17	98. 82	<0. 000 1	显著
D ²	50. 30	1	50. 30	2. 33	0. 149 0	
残渣	301. 93	14	21. 57			
失拟性	278. 18	10	27. 82	4. 69	0. 075 0	不显著
纯误差	23. 75	4	5. 94			
总和	8 266. 63	28				

2.4 优化结果的验证

为了验证优化结果的可靠性,证实预测值和真实值之间的拟合程度,采用二次多项式拟合成的最优条件进行实验,并选择模型分析结果中的多个不同条件进行验证,将实际值与模型预测值进行比较。如表 5 所示,实际值与预测值之间的残差很小,相对误差在 -0. 68~0. 98 之间,有较好的线性关系, $R^2=0. 9887$,充分说明中心组合设计和响应面分析具有有效性和合理性。

表 5 验证实验中实际值与预测值的关系

序号	底物质量 浓度/(g · L ⁻¹)	催化剂浓度/ (mmol · L ⁻¹)	温度/℃	时间/min	LA 产率/%		残差
					实测	预估	
1	25	80	193	10	78.06	77.38	0.68
2	30	80	194	14	75.85	76.20	-0.35
3	25	61	191	30	74.45	75.30	-0.85
4	25	58	188	40	73.87	74.85	-0.98
6	25	79	191	18	77.40	76.81	0.59
7	25	68	190	28	75.26	75.67	-0.41

根据响应面法优化催化体系得到的最优条件为:底物质量浓度为 25g/L,催化剂浓度为 80mmol/L,在 193℃下反应 10min。在此条件下,得到的产率达 78.06%,与预测值 77.38%基本相符。

2.5 物料平衡

玉米芯经催化反应后,固体的组分因催化条件的不同发生了很大改变,组分分析结果如表 6 所示。当 LA 产率最高时,纤维素基本完全被水解,木质纤维素的结构被严重破坏。纤维素解构过程中使得部分木质素也同时被降解,因此其含量也相应减少。与此同时,在此催化体系下,半纤维素基本被全部降解溶出,去除率可达 99%以上。从葡萄糖产率最高的样品的组分分析可知,葡萄糖在该催化体系中降解速度较快,一旦反应条件加剧,很容易被继续降解成 LA,其降解速度明显低于纤维素的水解速度。结合表 3 中的产物产率结果分析可知,LA 在该催化体系中相对稳定,其继续反应生成甲酸和乙酸等副产物的速度低于其生成速度。综上所述,SnCl₄ · 5H₂O 在高温催化条件下,有利于木质纤维素中纤维素和半纤维素的水解,并能催化形成的单糖继续降解生成 HMF 和糠醛,但此中间产物不稳定,在该体系下极易继续降解成产物 LA 及其他副产物。

表 6 反应前后的固体组分分析

样品	序号	回收率/%	固体组分/%				去除率/%		
			纤维素	半纤维素	木质素	灰分	纤维素	半纤维素	木质素
未处理	—	—	32.63	31.70	17.80	1.90	—	—	—
LA 产率最高	7	22	2.64	0.36	49.81	6.67	98.22	99.75	38.44
葡萄糖产率最高	18	37	41.35	0.26	36.08	4.76	53.11	99.70	25.00
糠醛产率最高	26	46	42.98	0.40	30.18	4.16	39.41	99.42	22.01
模拟最优	—	26	3.24	0.28	46.55	6.85	97.42	99.77	32.01

3 结 论

以 SnCl₄ 为催化剂能有效降解木质纤维素原料中的纤维素并将其高选择性地转化为目标产物 LA。采用响应面法构建了 LA 产率的二次多项式模型,分别探讨了底物质量浓度、催化剂浓度、反应温度和时间对 LA 产率的影响。响应面分析表明反应温度和时间对 LA 产率的影响最大,催化剂浓度次之,而底物质量浓度的影响并不显著。最终确定以 SnCl₄ 催化玉米芯生产 LA 的最优条件为:193℃下,反应 10min,底物质量浓度为 25g/L,催化剂浓度为 80mmol/L,此时 LA 产率最高为 78.06%。通过验证实验实测值与模型预测值的比较可知,该模型具有可靠性和设计上的可行性。

参考文献:

- [1]姜楠, 谢楠, 齐威, 等. 硫酸催化葡萄糖制备 LA 的过程强化[J]. 化工进展, 2014, 33(11): 2888-2893.
- [2]QING Q, GUO Q, ZHOU L, et al. Enhancement of in situ enzymatic saccharification of corn stover by a stepwise sodium hydroxide and organic acid pretreatment[J]. Appl Biochem Biotechnol, 2016, 181(1): 350-365.
- [3]QING Q, ZHOU L, HUANG M, et al. Improving enzymatic saccharification of bamboo shoot shell by alkali salt pretreatment with H_2O_2 [J]. Bioresource Technol, 2016, 201: 230-236.
- [4]王关斌, 赵光辉, 贺东海, 等. 玉米芯资源的综合利用[J]. 林产化工通讯, 2005, 39(5): 44-47.
- [5]王红彦, 张轩铭, 王道龙, 等. 中国玉米芯资源量估算及其开发利用[J]. 中国农业资源与区划, 2016, 37(1): 1-8.
- [6]刘志彬, 任爱胜, 高春雨, 等. 中国农业生物质资源发电潜力评估木[J]. 中国农业资源与区划, 2014, 35(4): 133-140.
- [7]常春, 马晓建, 岑沛霖, 等. 生物质制备新型平台化合物 LA[J]. 太阳能学报, 2007, 28(4): 380-384.
- [8]JEONG G, Production of levulinic acid from glucosamine by dilute-acidcatalyzed hydrothermal process[J]. Ind Crop Prod, 2014, 62: 77-83.
- [9]JEONG H, JANG S, HONG C, et al. Levulinic acid production by two-step acid-catalyzed treatment of *Quercus mongolica* using dilute sulfuric acid[J]. Bioresource Technol, 2017, 225: 183-190.
- [10]WEINGARTEN R, CONNER W, HUBER G. Production of levulinic acid from cellulose by hydrothermal decomposition combined with aqueous phase dehydration with a solid acid catalyst[J]. Energ Environ Sci, 2012, 5(6): 7559-7574.
- [11]UPARE P, YOON J, KIM M, et al. Chemical conversion of biomass-derived hexose sugars to levulinic acid over sulfonic acid-functionalized graphene oxide catalysts[J]. Green Chem, 2013, 15: 2935-2943.
- [12]ANTONETTI C, LICURSI D, FULIGNATI S, et al. New frontiers in the catalytic synthesis of levulinic acid: from sugars to raw and waste biomass as starting feedstock[J]. Catalysts, 2016, 6(12): 196-225.
- [13]LIN H, STRULL J, LIU Y, et al. High yield production of levulinic acid by catalytic partial oxidation of cellulose in aqueous media[J]. Energ Environ Sci, 2012, 5: 9773-9777.
- [14]RACKEMANN D, DOHERTY W. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid[J]. Biofuel Bioprod Bion, 2015, 5(2): 198-214.
- [15]HEGNER J, PEREIRA K, DEBOEF B, et al. Conversion of cellulose to glucose and levulinic acid via solid-supported acid catalysis[J]. Tetrahedron Lett, 2010, 51: 2356-2358.
- [16]WANG J, XU W, REN J, et al. Efficient catalytic conversion of fructose into hydroxymethylfurfural by a novel carbon-based solid acid[J]. Green Chem, 2011, 13: 2678-2681.
- [17]ZHENG X, ZHI Z, GU X, et al. Kinetic study of levulinic acid production from corn stalk at mild temperature using $FeCl_3$ as catalyst[J]. Fuel, 2017, 187: 261-267.
- [18]CAO X, PENG X, SUN S, et al. Hydrothermal conversion of xylose, glucose, and cellulose under the catalysis of transition metal sulfates[J]. Carbohydr Polym, 2015, 118: 44-51.
- [19]PENG L, LIN L, ZHANG J, et al. Catalytic conversion of cellulose to levulinic acid by metal chlorides[J]. Molecules, 2010, 15: 5172-5258.
- [20]LI J, JIANG Z, HU L, et al. Selective conversion of cellulose in corncob residue to levulinic acid in an aluminum trichloride-sodium chloride system[J]. ChemSusChem, 2014, 7: 2482-2488.

(责任编辑:殷丽莉)