

肝泰乐生产废液常压下水解制备乙酰丙酸

周楷,周红,胡倩,黄齐茂,杨珍知,潘志权*

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:以肝泰乐废液为原料制备乙酰丙酸,并对制备工艺进行优化,得出了废液在酸性条件下回流水解,浓缩,乙醚萃取,活性炭脱色重结晶制备乙酰丙酸的工艺。通过正交实验优化,最佳工艺条件为:废液与水的质量比是0.3,浓盐酸与水的质量比是0.4,600 r/min搅拌下,加热回流15 h。为肝泰乐生产企业提供了一条综合利用,变废为宝的有效途径。

关键词:肝泰乐废液;乙酰丙酸;水解;正交实验

中图分类号:TQ460.9;X787

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2010.01.011

0 引言

我国是世界上主要的肝泰乐生产国,国内的生产能力在3000 t/a。该产品生产企业均采用硝酸氧化淀粉的工艺,产品收率低。一般情况下10 t淀粉只能得到1 t肝泰乐产品^[1],每年会产生大量的废液,其中含有丰富的糖类物质和酸,直接排放会对环境造成很大的污染,更是对资源的极大浪费^[2]。己糖或己糖结构单元的物质在酸性条件下水解可以得到乙酰丙酸^[3-5]。因此寻求有效利用肝泰乐废液中的己糖或己糖单元对提高资源利用率和减少环境污染具有重要意义。

乙酰丙酸,又名4-氧戊酸、左旋糖酸或戊隔酮酸,分子式为 $\text{CH}_3\text{COCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$,是 γ -酮酸中最有代表性的化合物。该化合物4位碳原子是不对称碳原子,可用于手性合成和拆分,同时具备羧酸和酮的性质,有良好的反应活性,可发生酯化、卤化、加氢、氧化脱氢、缩合等化学反应,以合成各类化学品,具有相当广泛的用途。在医药、化妆品、香料、农药、涂料和粘键剂、烟草制品填充剂、聚合催化剂、增塑剂及多种有机合成原料等多方面均有应用,是一种应用范围很广的精细化工品^[6]。本研究以肝泰乐废液为原料在常压水解得到了乙酰丙酸,并通过正交实验进行了优化。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Nicolet Impact 420 FT IR 红外分光光度计;高效液相色谱仪, P680 HPLC Pump, Solvent Rack SOR-100, UVD170U, (DIONEX 公司生产);柱, Diamonsil C18 5 μ , 250 mm \times 4.6 mm;色谱工作站为 CHROMLETEON 6。肝泰乐废液由湖北益泰药业有限公司提供(固含量/母液质量比为0.625),乙酰丙酸(AR 阿拉丁试剂),盐酸为质量分数36%~38%的浓盐酸,香兰素、重铬酸钾、硫酸、乙醇和乙醚均为分析纯,水为自制去离子水,活性炭使用前经活化。

1.2 实验方法

1.2.1 肝泰乐废液的酸水解 取40 g肝泰乐废液,加入160 mL水和96 mL浓盐酸,于圆底烧瓶中加热回流15 h,冷却,过滤,将滤液浓缩至200 mL,用100 mL乙醚萃取三次,将乙醚萃取液减压蒸馏得乙酰丙酸粗品3.1 g^[7]。

1.2.2 乙酰丙酸的化学法定性 取0.1 g乙酰丙酸粗品,用水定容至10 mL。取5 g香兰素,用质量分数1%的硫酸乙醇溶液定容至100 mL,配制成质量分数5%的香兰素溶液。在比色管中依次加入质量分数1%的乙酰丙酸粗品溶液1 mL,质量分数5%的香兰素溶液和0.01 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液各2 mL,摇匀,放入80 $^\circ\text{C}$ 恒温水浴锅中,恒温

收稿日期:2009-08-28

基金项目:湖北省重大产业化专项(No. 2009ACA005)

作者简介:周楷(1986-),男,湖北仙桃人,硕士研究生,研究方向:工业催化。

指导老师:潘志权,教授,博士,博士生导师,研究方向:配位化学。*通讯联系人

15 min 后,取出,观察颜色变化^[8]。

1.2.3 乙酰丙酸的精制 将乙酰丙酸 5 g 粗品溶于 50 mL 水,加入 1 g 活性炭于 100 mL 圆底烧瓶中加热回流 10 min。冷却后过滤,滤液减压蒸发除去水,剩余物用 50 mL 乙醚溶解后扩散重结晶,得浅黄色针状晶体 3.8 g。

1.3 分析与测定

以质量分数 5% 的香兰素溶液为显色剂对乙醚的萃取物定性分析;采用 Nicolet Impact 420 FT-IR 红外分光光度计对乙醚的萃取物进行红外光谱分析;采用毛细管法测定晶体熔点;采用高效液相色谱法测定产物纯度。

2 结果与讨论

2.1 产物分析

乙醚萃取物的 IR(液膜, cm^{-1}): 3 457, 2 931, 2 626, 1 711, 1 399, 1 373, 1 219, 1 171, 1 089, 1 018, 765, 与在 Spectral Database for Organic Compounds SDBS 查得的乙酰丙酸标准红外图谱数据一致。

乙醚萃取物定性分析:质量分数 1% 的乙酰丙酸粗品溶液 1 mL,质量分数 5% 的香兰素溶液和 0.01 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液各 2 mL 的混合液在 80 °C 恒温 15 min 后,液体颜色由黄褐色变为蓝绿色,说明该萃取物含乙酰丙酸。

毛细管测定的晶体熔点为 33~34 °C,与文献报道值(33~35 °C)相符^[9]。

浅黄色针状晶体用高效液相色谱检测,色谱条件:5 mmol/L 硫酸水溶液作流动相,流速为 1 mL/min,进样量为 20 μL ,柱温为 20 °C,检测波长 268 nm。色谱图如图 1 所示。

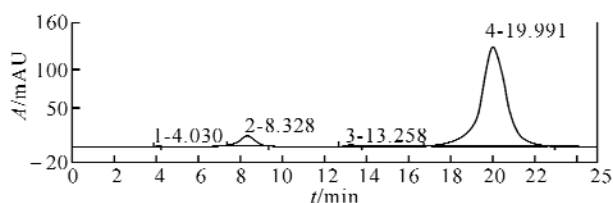


图 1 产物高效液相色谱图

Fig. 1 HPLC profile of product

标准乙酰丙酸在同样色谱条件下的如图 2 所示。

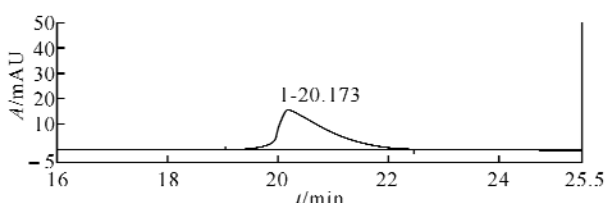


图 2 标准乙酰丙酸高效液相色谱图

Fig. 2 HPLC profile of the standard sample

图谱显示产物与标准乙酰丙酸在同样色谱条件下保留时间一致,杂质峰少。

2.2 正交实验结果与分析

以产物与母液中的固含物的质量百分比定义为收率,并以收率为考核指标。确定肝泰乐废液与加入水的质量比(A)、盐酸与加入水的质量比(B)、搅拌速率(C)和反应时间(D)为影响因素,每个因素选取 3 个水平,按 $L_9(3^4)$ 正交表安排实验,正交实验的因素水平如表 1 所示,结果和分析如表 2 所示。

表 1 正交实验因素和水平

Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments

水平	废液水质量比 (A)/(g/g)	盐酸水质量比 (B)/(g/g)	搅拌速率 (C)/(r/min)	反应时间 (D)/h
1	0.2	0.4	0	10
2	0.25	0.5	300	15
3	0.3	0.6	600	20

表 2 正交实验结果和分析

Table 2 Results and analysis of orthogonal experiments

No.	A	B	C	D	收率/%
1	1	1	1	1	8.4
2	1	2	2	2	8.0
3	1	3	3	3	6.8
4	2	1	2	3	7.2
5	2	2	3	1	7.6
6	2	3	1	2	6.8
7	3	1	3	2	10.1
8	3	2	1	3	9.2
9	3	3	2	1	8.0
k_1	7.733	8.567	8.133	8.000	
k_2	7.200	8.267	7.733	8.300	
k_3	9.100	7.200	8.167	7.733	
R	1.900	1.367	0.434	0.567	

由表 2 可知,物料比是乙酰丙酸收率的主要因素,尤其是废液与水的质量比,其次是反应时间,搅拌速率对乙酰丙酸收率的影响最小。

2.3 优化工艺的选择

由表 2 可得,收率较好的方案是 $A_3B_1C_3D_2$,即物料质量比取废液:浓盐酸:水=3:4:10,600 r/min 搅拌下加热回流 15 h。这种条件下得到的乙酰丙酸收率达到 10.1%。

3 结 语

正交实验结果表明,物料比是影响乙酰丙酸收率的显著因素,其次是反应时间,搅拌速率对乙酰丙酸收率的影响最小。确定常压下肝泰乐废液制备乙酰丙酸的最佳工艺条件为:废液:浓盐酸:水=3:4:10,在 600 r/min 搅拌下加热回流 15 h 的条件下,乙酰丙酸的收率可达到 10.1%。

参考文献:

- [1] 周锡堂,林培喜,胡智华. 葡醛内酯生产工艺改进研究[J]. 桂林工学院学报, 2003, 23 (1): 132-135.
- [2] 高连新. 肝泰乐母液制草酸的研究[J]. 化学世界, 1995(12): 636-638.
- [3] Qi F, Hanna M A. Experimental studies for levulinic acid production from whole kernel grain sorghum [J]. Bioresource Technology, 2002, 81: 187-192.
- [4] Cha J Y, Hanna M A. Levulinic acid production based on extrusion and pressurized batch reaction [J]. Industrial Crops and Products, 2002, 16: 109-118.
- [5] Girisuta B, Danon B, Manurung R. Experimental and kinetic modelling studies on the acid-catalysed hydrolysis of the water hyacinth plant to levulinic acid[J]. Bioresource Technology, 2008, 99: 8367-8375.
- [6] 苏萍. 乙酰丙酸的研究现状[J]. 广西轻工业, 2008 (8): 24-26, 28.
- [7] 张来新, 杨琼. 木糖生产残渣制取乙酰丙酸及活性炭[J]. 陕西化工, 1999, 28(3): 10-12, 15.
- [8] 苏萍, 黄谷亮, 白晓波. 甘蔗渣水解液中乙酰丙酸的定性检测[J]. 广西蔗糖, 2008(3): 44-45.
- [9] 刘前. 葡萄糖母液生产乙酰丙酸[J]. 淀粉与淀粉糖, 1991(2): 21-22.

Acid hydrolysis experimental studies for levulinic acid production from glucurolactone waste liquid at atmospheric pressure

ZHOU Kai, ZHOU Hong, HU Qian, HUANG Qi-Mao, YANG Zhen-zhi, PAN Zhi-Quan

(School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology;

Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key

Laboratory of novel reactor & green Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Glucurolactone is an effective drug for protecting liver. However, the processes of glucurolactone prepared from starch bring a mass of waste liquid at the same time, which pollute the environment seriously. The method, to produce levulinic acid from glucurolactone waste liquid, was studied and optimized for the technologic condition. The results show that levulinic acid can be obtained through hydrolyze the waste liquid aroused from producing process of glucurolactone under acid condition, followed concentration, extraction with ether and decoloration by activated carbon and recrystallization. The orthogonal test indicates that the best condition is as follows: the mass ratio of waste liquid, concentrated hydrochloric acid and water is 3 : 4 : 10, at stirring under 600 r/min and heating to reflux for 15 h. The study provides a comprehensive use of waste as an effective way to glucurolactone manufacturers.

Key words: glucurolactone waste liquid; levulinic acid; hydrolyzed; orthogonal test

本文编辑:张 瑞