

电渗析法处理生物质水解液分离提纯乙酰丙酸

龚 晨¹, 唐 兴^{1,2*}, 曾宪海^{1,2}, 孙 勇^{1,2}, 林 鹿^{1,2}

(1. 厦门市生物质清洁高值化利用重点实验室(厦门大学), 福建 厦门 361102;

2. 福建省生物质清洁高值化技术工程研究中心(厦门大学), 福建 厦门 361102)

摘要: 首先研究了生物质派生的竹浆和糠醛渣在多次投料和补加硫酸的条件下水解制备乙酰丙酸(LA)的过程. 实验结果表明, 酸水解过程会消耗溶液中的 H^+ , 通过补加硫酸维持水解液 pH 可以保证后续投料水解反应顺利进行, 最终得到含高浓度 LA 的生物质水解液. 此外, 利用配制的模拟水解液研究了电渗析过程对原料液中 LA、硫酸和甲酸(FA)三者分离的影响. 结果表明: 当硫酸存在时, 大多数 SO_4^{2-} 及少量的 LA 和 FA 在电渗析过程中被分离; 当原料液电导率降为 0 时, SO_4^{2-} 被完全除去, 同时 LA 和 FA 在电渗析过程中开始被快速地分离. 最后, 使用电渗析法处理真实的生物质水解液除去其中的 SO_4^{2-} , 并采用蒸馏法提纯 LA. 最终 LA 的回收率为 87.1%, 并且分离得到的硫酸溶液可以进行重复利用.

关键词: 乙酰丙酸; 电渗析; 提纯; 生物质

中图分类号: TQ 35

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2019)06-0848-07

乙酰丙酸(levulinic acid, LA)是一种具有高附加值的绿色平台化合物, 在农药、树脂、溶剂、添加剂和医药等各种工业生产过程中均有重要的作用^[1-2], 并且被美国能源部列为十大增值生物基化学品之一, 拥有广泛的应用前景^[3]. 木质生物质是一种清洁的可再生碳源, 能够替代化石资源进行化学转化, 其价格便宜、无毒无害并且来源广泛, 是一种优质的制备 LA 的原料^[4-6]. 工业上常采用硫酸为催化剂, 在水溶剂中直接水解生物质制备 LA, 即首先在高温下将生物质中的纤维素水解为葡萄糖单体, 然后在酸存在下将葡萄糖进一步降解为 5-羟甲基糠醛并最终转化为 LA 和甲酸(formic acid, FA), 整个水解过程还伴随着大量腐殖质的产生^[1]. 目前, 木质纤维素制备 LA 的收率一般能达到 50% 以上^[7-11], 但如何有效地对水解液中的 LA 进行分离提纯仍是一个难题. LA 分离提纯的方法有树脂吸附法^[12]、溶剂萃取法^[13]、结晶法^[14]和色谱法^[15]等, 回收率高于 90%, 但这些方法只适用于较清洁的 LA 水溶液. 生物质水解液中存在大量的腐殖质^[16-17], 因此难以直接使用上述方法进行处理. 蒸馏法是一种应用非常广泛的分离方法, 具有效率高、工

艺简单、成本低等优点. 但是, 利用蒸馏法从含硫酸的生物质水解液中分离提纯 LA 的过程中, 随着水解液中水分的蒸发, 体系中浓硫酸的氧化性和脱水性会使 LA 发生剧烈的副反应, 生成黑色焦油状物质, 导致分离提纯过程失败, 因此本研究尝试使用电渗析法对生物质水解液进行处理, 除去其中的硫酸, 以保证后续蒸馏过程的顺利进行. 本研究首先利用固体碱活性氧蒸煮脱除木质素制备的竹浆^[18-20]和工业上由玉米秸秆制备糠醛后余下的糠醛渣为原料, 通过多次投料以及补加硫酸的方式得到含有高浓度 LA 的生物质水解液; 然后对主要成分为 LA、硫酸和 FA 的模拟水解液进行电渗析处理, 分析电渗析过程中原料液中各成分的分离规律; 最后, 根据上述分离规律利用电渗析法处理生物质水解液并进行减压蒸馏得到高纯度的 LA 产品.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

LA(分析纯)和偶氮氯膦 III(显色剂)购自阿拉丁

收稿日期: 2019-01-24 录用日期: 2019-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(21706223, 21776234, 21676223); 中国石油天然气集团有限公司创新基金(2018D-5007-0503)

*通信作者: x. tang@xmu.edu.cn

引文格式: 龚晨, 唐兴, 曾宪海, 等. 电渗析法处理生物质水解液分离提纯乙酰丙酸[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2019, 58(6): 848-854.

Citation: GONG C, TANG X, ZENG X H, et al. Separation and purification of levulinic acid from biomass hydrolysate by electrodialysis[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2019, 58(6): 848-854. (in Chinese)



<http://jxmu.xmu.edu.cn>

试剂(上海)有限公司;硫酸(质量分数 98%)、FA、乙醇、甲基异丁基酮、氯化钡和氯化钠均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司。

400 mL 高压反应釜,大连自控设备厂;EX-3BT 型台式电渗析仪和均相膜堆,杭州蓝然环境技术有限公司;Starter 3C 型 pH 计,奥豪斯仪器(上海)有限公司;Waters 2695 型高效液相色谱(HPLC)仪,美国 Waters 公司;Agilent 7890 型气相色谱(GC)仪,美国 Agilent 公司。

1.2 实验过程

1.2.1 生物质原料的制备

将 1 kg 竹子机械粉碎至小块状后投入到反应器中,加入 150 g 氧化镁粉末和 5 kg 水,密封反应器后通入氧气使反应器内气体初压达到 1 MPa。将反应器加热至 170 °C 并保温反应 180 min。反应结束后,取出产物过滤并烘干得到固体竹浆(纤维素 72.7%,半纤维素 20.3%,木质素 3.7%,灰分 3.3%)。

将 1.9 t 玉米秸秆原料、285 kg 水和 28 kg 93% (质量分数,下同)的硫酸加入反应器中,充入氮气调节反应器压力至 0.95 MPa,在 180 °C 下保温反应 200 min。反应结束后,取固体残渣烘干得到糠醛渣(纤维素 35.4%,半纤维素 3.5%,木质素与腐殖质 58.1%,灰分 3.0%)。

1.2.2 LA 的制备

将 50 g 糠醛渣投入到反应釜中,并加入 200 mL 3% 稀硫酸,确认反应釜气密性良好并在 220 °C 下保温反应 60 min。待反应结束后,取出产物并过滤得到水解液,取样进行检测。将水解液稀释至 200 mL 并检测其 pH 值,然后将稀释后的水解液作为溶剂,再次向其投入等质量(50 g)的原料,在反应条件不变的情况下进行下一次水解实验,共投料 5 次。另外,为了验证补加硫酸的效果,取糠醛渣 50 g 或竹浆 20 g 作为原料在相同的反应条件下进行多次投料实验,但水解液稀释至 200 mL 后,加入一定量 98% 的硫酸调节水解液 pH 至 0.34(与 3% 稀硫酸溶液相当),再进行后续的水解实验。

1.2.3 模拟水解液的配制与电渗析处理

分别配制 LA 水溶液(100 g/L)、LA-硫酸水溶液(LA 100 g/L,硫酸 30 g/L)和 LA-硫酸-FA 水溶液(LA 100 g/L,硫酸 30 g/L,FA 40 g/L)。

将电渗析装置(图 1)的工作电压和电流分别设为 15 V 和 1.1 A,将均相分离膜堆安装紧密后,向 A 入口(电极液)中加入 500 mL 5% (质量分数)的氯化钠溶液,然后分别将 500 mL 模拟水解液加入 B 入口(原

料液),500 mL 去离子水加入 C 入口(浓水),接通电源,等待液体循环稳定,并确定工作电压与工作电流是否正常。从电渗析装置正常运行时开始,每 15 min 记录一次实验数据,包括原料液体积、浓水体积和电导率等,并从原料液与浓水中取一定量样品,检测其中 LA、 SO_4^{2-} 和 FA 的质量浓度。每组电渗析分离实验进行 120 min。



图 1 处理生物质水解液电渗析装置

Fig. 1 Electrodeialysis device for treating biomass hydrolysate

1.2.4 LA 的提纯

将 500 mL 生物质水解液(LA 93.7 g/L, SO_4^{2-} 32.7 g/L, FA 35.7 g/L)作为原料液进行电渗析,反应时间为 120 min 并记录 8 次数据(每隔 15 min 记录一次数据)。另取 500 mL 生物质水解液,电渗析 60 min 后停止,从中取 100 mL 生物质水解液置于 250 mL 的蒸馏烧瓶中,并使用旋转蒸发仪在 80 °C 水浴温度以及 90 kPa 真空度的条件下除去其中的水与 FA,得到的棕黑色浓缩液在 170 °C 油浴温度以及 99 kPa 真空度的条件下分离提纯 LA,蒸馏烧瓶中的 LA 经过气化和冷凝过程最终从原体系中分离并且由冷凝管末端连接的 25 mL 烧瓶收集。待蒸馏过程结束,取出馏分称量并进行后续的定量检测。

1.2.5 成分检测

使用 HPLC 对生物质水解液、模拟水解液以及浓水中的 LA 和 FA 的质量浓度进行检测,具体条件为:Waters 2414 示差折光检测器,Bio-Rad Aminex HPL-87H 色谱柱,Empower TM 3 工作站,流动相 5 mmol/L 稀硫酸,流动相流速 0.6 mL/min,色谱柱温度 60 °C,检测器温度 35 °C,单次进样量 10 μL 。利用外标法绘制标准曲线后计算样品中 LA 和 FA 的质量浓度,再根据下式计算生物质水解过程中 LA 的收率:

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

$$Y_{LA} = \frac{\rho_{LA} \times V}{m_{cellu} \times 0.716} \times 100\% \quad (1)$$

式中: Y_{LA} 为 LA 的收率; ρ_{LA} 为测得的水解液中 LA 的质量浓度, g/L; V 为水解液的体积, L; m_{cellu} 为原料中纤维素的质量, g; 0.716 为纤维素制备 LA 的理论最高质量收率.

各溶液中 SO_4^{2-} 的质量浓度使用滴定法进行检测. 具体步骤为: 取 5.00 mL 样品, 加入 5 mL 去离子水和 20 mL 乙醇, 摇匀后加入 5 滴 0.1% (质量分数) 的偶氮氯膦 III 水溶液作为指示剂, 使用 0.05 mol/L 的氯化钡标准溶液滴定至溶液由紫红色变为稳定的蓝色. 同时进行空白实验, 并利用下式计算原溶液中 SO_4^{2-} 的质量浓度:

$$\rho_s = \frac{c_B \times (V_1 - V_0) \times M_S}{V} \quad (2)$$

式中: ρ_s 为 SO_4^{2-} 的质量浓度, g/L; c_B 为氯化钡溶液的实际浓度, mol/L; V_1 为滴定过程消耗氯化钡溶液的实际体积, mL; V_0 为空白实验消耗氯化钡溶液的实际体积, mL; M_S 为 SO_4^{2-} 的摩尔质量, 96.05 g/mol; V 为样品的实际体积, mL.

利用 GC 对生物质水解液中分离提纯的 LA 产品进行定量分析, 具体条件为: 火焰离子化检测器 (270 °C), DB-INNOWAXETR 色谱柱 (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 载气为氮气, 载气流速 1.0 mL/min, 初始柱温 40 °C, 升温速率 10 °C/min, 最终柱温度 240 °C, 单次进样量 1 μL. 取 1 g 馏分, 加入甲基异丁基酮定容至 10 mL 后取样检测, 利用外标法计算样品中 LA 的质量浓度, 并利用下式计算蒸馏提纯过程中 LA 的回收率和纯度:

$$P = \frac{\rho_2}{\rho_1} \times 100\% \quad (3)$$

$$R = \frac{P \times m_1}{m_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: P 为 LA 产品的纯度; ρ_2 为测得的样品中 LA 的质量浓度, g/L; ρ_1 为样品中馏分的实际质量浓度, g/L; R 为生物质水解液蒸馏提纯过程中 LA 的回收率; m_1 为馏分的质量, g; m_0 为 100 mL 经电渗析处理后的水解液中 LA 的质量, g.

另外, 为了减少误差, 所有实验均在相同条件下进行重复, 最终结果取 3 次实验的平均值.

2 结果与讨论

2.1 生物质水解制备 LA

2.1.1 直接多次投料

在稀硫酸催化水解生物质的过程中, 原料质量浓

度是一个十分重要的参量. 一般来说, 较低的原料质量浓度有利于反应体系中传质过程的进行, 进而得到较高的 LA 收率, 但同时也将导致水解液中 LA 的质量浓度变低. 因此, 为了得到含高质量浓度 LA 的水解液, 需要在单次实验中选取尽可能高的原料质量浓度, 同时利用多次投料的方式, 进一步提高整个反应过程中的原料质量浓度. 以糠醛渣为原料直接多次投料水解制备 LA 的效果如表 1 所示, 其中单次实验的原料质量浓度为 250 g/L, 水解过程中 LA 的收率基于已投入的原料总质量计算. 可以看出: 第 1 次水解过程中 LA 的收率仅为 18.0%, 这也证实了较高的原料质量浓度对水解反应的不利影响; 而水解液中 LA 的质量浓度达到 17.3 g/L, 这意味着如果后续的水解过程中 LA 收率保持不变, 那么总投料 5 次即可得到 LA 质量浓度超过 86 g/L 的水解液. 第 2 次投料后, 整体的 LA 收率基本不变, 水解液中 LA 的质量浓度也达到第 1 次投料后水解液的 2 倍, 这说明第 2 次投料的水解效果仍然比较明显. 值得注意的是, 水解液的 pH 随着投料次数的增加不断增大, 这意味着反应过程消耗了大量的氢离子, 而氢离子的不足会导致水解反应难以进行. 当投料次数达到 3 时, LA 的收率骤降至 12.0%, 水解液中 LA 的质量浓度也几乎没有增长, 这说明第 3 次投料水解实验中几乎没有 LA 生成, 而水解液的 pH 继续增大至 0.74, 验证了上述推测, 即此时过低的氢离子浓度已经不足以支持水解反应的顺利进行. 后续的第 4 和第 5 次投料实验均没有 LA 生成, 而水解液的 pH 仍在不断地增大, 因此可以认为保证多次投料实验顺利进行的关键在于维持一个较高的氢离子浓度.

表 1 多次投料水解糠醛渣制备 LA

Tab. 1 LA production from furfural residue by multi-feeding

原料质量/g	LA		水解液体积/mL	残渣质量/g	水解液 pH
	收率/%	质量浓度/(g · L ⁻¹)			
50	18.0	17.3	132	28.4	0.47
100	18.5	34.7	135	27.9	0.59
150	12.0	35.3	129	27.7	0.74
200	8.7	34.9	127	27.3	0.88
250	6.7	33.5	127	27.8	1.01

注: 水解液 pH 在其稀释至 200 mL 后测得, 下同.

2.1.2 多次投料并补加硫酸

为了补充反应中消耗的氢离子, 在反应结束后向

水解液中加入硫酸以维持反应前后溶液的 pH 基本相等. 以糠醛渣为原料多次投料并且补加硫酸水解制备 LA 的结果如表 2 所示. 通过与表 1 中的结果对比可以发现, 补加硫酸后第 2 次投料的 LA 收率从 18.5% 提高至 20.0%, 这说明在没有补加硫酸的实验中, 尽管第 2 次投料有比较好的效果, 但氢离子的减少仍导致 LA 的收率降低. 通过补加硫酸维持水解液 pH 稳定在 0.34 左右, 可以有效地控制其中的氢离子浓度. 在后续的投料实验中, LA 的收率稳定在 20% 以上, 水解液中 LA 的质量浓度则不断增加, 单次增幅约为 20 g/L. 因此, 在 5 次投料后, 整个过程中 LA 的收率为 21.3%, 水解液中 LA 的质量浓度为 101.7 g/L, 质量分数约为 10%, 达到较高的水平, 对后续的分选提纯过程十分有利. 另外, 统计每次实验后水解液的体积以及残渣的质量可以发现, 无论是否补加硫酸, 反应结束后水相的体积均减少了约 70 mL; 没有补加硫酸时, 每次投料实验的残渣质量均在 28 g 左右, 而补加硫酸后, 随着投料次数的增加, 残渣的质量从 28.4 g 逐渐提高至 35.5 g.

表 2 多次投料并补加硫酸水解糠醛渣制备 LA
Tab. 2 LA production from furfural residue by multi-feeding and H₂SO₄ supplement

原料质量/g	LA		水解液体积/mL	残渣质量/g	水解液 pH
	收率/%	质量浓度/(g·L ⁻¹)			
50	18.0	17.3	132	28.4	0.47
100	20.0	36.0	137	30.7	0.48
150	21.0	60.4	132	33.2	0.45
200	20.7	80.1	131	34.3	0.44
250	21.3	101.7	133	35.5	0.49

验证了在多次投料过程中补加硫酸的可行性后, 以竹浆为原料在相同反应条件下进行实验. 由于竹浆的结构较为蓬松, 吸水性很强, 原料质量浓度不宜过高, 所以取原料质量浓度为 100 g/L. 如表 3 所示, 竹浆多次投料并补加硫酸的水解效果同样良好, 第 1 次水解实验中 LA 的收率超过 40%, 远高于糠醛渣的 LA 收率. 在后续的投料实验中, 尽管 LA 的收率缓慢降低, 水解液中 LA 的质量浓度仍然不断增高, 投料 5 次后, 水解液中 LA 的质量分数超过 8%, 仍维持在较高的水平. 总的来说, 相对于糠醛渣, 竹浆作为水解原料的优点较多, 例如单次投料量少, LA 收率高, 残渣

生成少等. 另外, 竹浆水解液的 pH 稳定在 0.4 附近, 而糠醛渣水解液的 pH 则接近 0.5, 这意味着竹浆在水解过程中消耗的氢离子比糠醛渣少.

表 3 多次投料并补加硫酸水解竹浆制备 LA
Tab. 3 LA production from bamboo pulp by multi-feeding and H₂SO₄ supplement

原料质量/g	LA		水解液体积/mL	残渣质量/g	水解液 pH
	收率/%	质量浓度/(g·L ⁻¹)			
20	42.0	25.3	173	5.3	0.41
40	36.5	44.7	170	5.5	0.39
60	30.5	59.1	161	6.1	0.41
80	27.7	73.6	157	6.9	0.42
100	24.2	84.1	159	7.7	0.44

2.2 电渗析处理模拟水解液

2.2.1 LA 水溶液

LA 属于相对较弱的电解质, 在水溶液中会部分电离, 因此, 电渗析处理过程会对 LA 产生效果. 利用电渗析法处理 LA 水溶液的实验结果, 如表 4 所示: 在电渗析过程中, 原料液的体积不断减少而浓水体积不断增加, 这是水循环的结果. 原料液中 LA 的质量不断减少, 平均减速约为 0.25 g/min, 浓水中 LA 的质量则不断增加, 平均增速约为 0.21 g/min, 这说明在整个实验过程中, LA 电离的阴阳离子会通过膜堆由原料液进入浓水; 但 LA 在水溶液中的电离并不完全, 因

表 4 电渗析法处理 LA 水溶液
Tab. 4 Electrodialysis treatment of LA aqueous solution

时间/min	原料液		浓水		测得的 LA 总质量/g
	体积/mL	m(LA)/g	体积/mL	m(LA)/g	
0	500	48.7	500	0	48.7
15	493	45.3	505	1.8	47.1
30	482	42.4	510	3.7	46.1
45	469	37.0	518	7.8	44.8
60	456	32.7	521	11.6	44.3
75	447	29.3	526	14.6	43.9
90	440	26.5	532	17.8	44.3
105	431	22.9	538	21.2	44.1
120	417	19.3	545	25.0	44.3

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

此原料液中的离子浓度不高,导致整体上 LA 的转移速度比较慢.另外,原料液和浓水中测得的 LA 总量随着实验的进行不断减少,最后稳定在 44 g 左右,这个过程中损失的 LA(4.4 g)可能吸附在膜堆内部.

2.2.2 LA-硫酸水溶液

硫酸属于强电解质,因此在硫酸存在的情况下,电渗析过程首先会分离原料液中的 SO_4^{2-} ,具体结果如表 5 所示.在初始 60 min 内,原料液中的 SO_4^{2-} 质

量不断减少,同时电导率也不断降低,当 SO_4^{2-} 完全转移至浓水后,原料液的电导率为 0,因此,可以通过电导率来直观判断原料中的 SO_4^{2-} 是否被完全除去.另外, SO_4^{2-} 存在时,原料液中的 LA 仍然会缓慢地转移至浓水中;而当时间超过 60 min 后, SO_4^{2-} 被完全除去,此时实质上是电渗析处理 LA 水溶液的过程,LA 的转移速度也增大到 0.17 g/min 左右;整个过程中有 3.6 g 的 LA 质量损失.

表 5 电渗析法处理 LA-硫酸水溶液

Tab.5 Electrodialysis treatment of LA- H_2SO_4 aqueous solution

时间/ min	原料液			浓水			测得的 LA 总质量/g
	电导率/ ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$m(\text{LA})$ / g	$m(\text{SO}_4^{2-})$ / g	电导率/ ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$m(\text{LA})$ / g	$m(\text{SO}_4^{2-})$ / g	
0	79.7	48.9	14.3	0	0	0	48.9
15	64.7	48.0	11.1	14.3	0.6	3.1	48.6
30	38.8	47.7	6.8	41.7	0.8	7.3	48.5
45	12.9	47.2	2.1	60.1	0.8	12.3	48.0
60	0	47.0	0	60.5	1.0	14.4	48.0
75	0	43.8	0	61.1	4.2	14.2	48.0
90	0	40.2	0	62.5	6.1	14.4	46.3
105	0	37.2	0	61.6	8.3	14.3	45.5
120	0	34.2	0	61.9	11.1	14.3	45.3

2.2.3 LA-硫酸-FA 水溶液

LA-硫酸-FA 水溶液的成分最接近真实的生物质水解液,其电渗析处理的结果如表 6 所示.在 SO_4^{2-} 的分离过程中,LA 和 FA 以较慢的速度转移至浓水中;而当 SO_4^{2-} 完全分离后,LA 和 FA 的转移速度均增

大,并且没有明显的先后顺序,这说明在电渗析过程中,首先被分离的是原料液中的 SO_4^{2-} ,随后 LA 与 FA 同时被分离.另外,由于后续蒸馏过程中,FA 会与水同时被分离,对后续 LA 的提纯没有影响,所以电渗析过程只需要除去溶液中的 SO_4^{2-} 即可.

表 6 电渗析法处理 LA-硫酸-FA 水溶液

Tab.6 Electrodialysis treatment of LA- H_2SO_4 -FA aqueous solution

时间/ min	原料液				浓水			
	电导率/ ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$m(\text{LA})$ / g	$m(\text{SO}_4^{2-})$ / g	$m(\text{FA})$ / g	电导率/ ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$m(\text{LA})$ / g	$m(\text{SO}_4^{2-})$ / g	$m(\text{FA})$ / g
0	87.3	48.7	14.4	19.8	0	0	0	0
15	73.1	48.1	12.3	19.2	15.1	0.6	1.1	0.3
30	39.9	47.5	6.3	18.7	48.4	0.9	8.2	0.4
45	17.3	47.0	2.6	18.1	62.9	0.9	11.6	0.8
60	0	46.5	0	17.3	89.1	1.1	14.2	1.3
75	0	43.7	0	16.1	89.3	4.1	14.2	1.9
90	0	39.3	0	14.7	89.1	5.9	14.4	2.6
105	0	36.1	0	13.3	89.0	8.7	14.5	3.6
120	0	32.6	0	11.9	89.4	11.5	14.5	4.4

2.3 从生物质水解液中提纯 LA

对生物质水解液采用电渗析处理,分离其中的硫酸,结果如表7所示.根据模拟水解液的电渗析结果,当电渗析60 min后原料液中已不存在 SO_4^{2-} ,继续进行电渗析会导致LA的大量损失,因此电渗析时间选择60 min为宜.取电渗析处理后的水解液进行蒸馏实验,利用旋转蒸发除去其中的水和FA等低沸点物质,再将浓缩液进行减压蒸馏,得到LA产品,经检测其纯度为94.7%,蒸馏过程中LA的回收率为91.2%.另外,电渗析过程会造成一定的LA损失,通过电渗析-蒸馏法处理生物质水解液的LA总回收率为87.1%.值得注意的是,电渗析过程结束后,蒸馏处理原料液可以分离LA,而浓水的主要成分是硫酸,可以利用浓水作为生物质水解的催化剂,从而重复利用分离的硫酸.实验证实,在相同的条件下以分离出的稀硫酸溶液水解竹浆制备LA的收率为43.7%,效果良好.

表7 电渗析法处理生物质水解液

Tab.7 Electrolysis treatment of biomass hydrolysate

时间/ min	原料液		浓水		测得的 LA 总质量/g
	电导率/ ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$m(\text{LA})/g$	电导率/ ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$m(\text{LA})/g$	
0	91.4	46.5	0	0	46.5
15	80.3	46.1	9.1	0.5	46.6
30	54.7	45.5	47.2	0.9	46.4
45	14.4	45.2	82.0	1.2	46.4
60	0	44.7	95.5	1.5	46.2
75	0	41.9	95.3	1.9	43.8
90	0	39.8	95.8	2.9	42.7
105	0	37.7	95.7	4.5	42.2
120	0	34.3	96.0	6.8	41.1

3 结 论

生物质在稀硫酸体系下水解制备LA的过程会消耗溶液中的氢离子,导致后续多次投料水解过程难以顺利进行,而通过补加硫酸可以有效地维持水解液的pH.利用竹浆和糠醛渣均可以在投料5次并补加硫酸的条件下,得到质量分数为8%~10%的高浓度LA水解液,有利于后续LA的分离提纯.电渗析过程对LA、硫酸和FA均有分离效果,在硫酸存在时,电渗析

过程主要分离 SO_4^{2-} ,少量分离LA和FA;当原料液中硫酸被完全除去时,溶液电导率降为0,电渗析过程开始同时快速分离LA和FA.对生物质水解液进行电渗析处理除去 SO_4^{2-} ,并使用旋转蒸发除去水和FA等低沸点物质后,再利用减压蒸馏法提纯LA,LA的总回收率为87.1%.另外,电渗析过程中分离得到的稀硫酸溶液可作为溶剂重复利用,以竹浆为原料进行水解反应时,LA的收率为43.7%.

参考文献:

- [1] PILEIDIS F D, TITIRICI M M. Levulinic acid biorefineries; new challenges for efficient utilization of biomass [J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(6): 562-582.
- [2] GIRISUTA B, HEERES H J. Levulinic acid from biomass: synthesis and applications [M]. Singapore: Springer, 2017: 143-169.
- [3] BOZELL J J, PETERSEN G R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates; the US Department of Energy's "Top 10" revisited [J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(4): 539-554.
- [4] RACKEMANN D W, DOHERTY W O. The conversion of lignocellulosics to levulinic acid [J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2011, 5(2): 198-214.
- [5] 周存山, 林琳, 杨虎清, 等. 利用生物质转化制备乙酰丙酸的研究进展 [J]. *安徽农业科学*, 2010, 38(28): 15832-15834, 15837.
- [6] 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.
- [7] CHANG C, CEN P L, MA X J. Levulinic acid production from wheat straw [J]. *Bioresource technology*, 2007, 98(7): 1448-1453.
- [8] LI X Q, LEI T Z, WANG Z W, et al. Catalytic pyrolysis of corn straw with magnetic solid acid catalyst to prepare levulinic acid by response surface methodology [J]. *Industrial Crops and Products*, 2018, 116: 73-80.
- [9] WANG C, ZHANG Q L, CHEN Y L, et al. Highly efficient conversion of xylose residues to levulinic acid over FeCl_3 catalyst in green salt solutions [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 3154-3161.
- [10] PARK M R, KIM S K, JEONG G T. Optimization of the levulinic acid production from the red macroalga, *Gracilaria verrucosa* using methanesulfonic acid [J]. *Algal Research*, 2018, 31: 116-121.
- [11] LIU C G, FENG Q N, YANG J R, et al. Catalytic production of levulinic acid and ethyl levulinate from uniconazole-induced duckweed (*Lemna minor*) [J].

<http://jxmu.xmu.edu.cn>

- Bioresource technology, 2018, 255: 50-57.
- [12] 高学艺, 武彦伟, 王克冰. 沙柳酸催化水解制备乙酰丙酸及分离提纯[J]. 化工进展, 2014, 33(1): 242-246.
- [13] 何柱生. 从造纸黑液中提取乙酰丙酸的研究[J]. 化学工业与工程, 2002, 19(2): 163-166.
- [14] HABE H, KONDO S, SATO Y, et al. Electrodialytic separation of levulinic acid catalytically synthesized from woody biomass for use in microbial conversion [J]. Biotechnology Progress, 2017, 33(2): 448-453.
- [15] 刘柳, 李果, 李利军, 等. 高效液相色谱法对赤砂糖水解液中三种物质的分离和测定[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(7): 1036-1040.
- [16] VAN ZANDVOORT I, WANG Y H, RASRENDRA C B, et al. Formation, molecular structure, and morphology of humins in biomass conversion; influence of feedstock and processing conditions [J]. ChemSusChem, 2013, 6(9): 1745-1758.
- [17] PATIL S K R, HELTZEL J, LUND C R F. Comparison of structural features of humins formed catalytically from glucose, fructose, and 5-hydroxymethylfurfuraldehyde[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(8): 5281-5293.
- [18] 蒋叶涛, 林鹿. 固体碱活性氧蒸煮用于木质生物质预处理和组分分离[J]. 生物产业技术, 2017(3): 29-35.
- [19] JIANG Y T, DING N, LUO B, et al. Chemical structure change of magnesium oxide in the wet oxidation delignification process of biomass with solid alkali [J]. ChemCatChem, 2017, 9(13): 2544-2549.
- [20] DU J, XIONG C X, LUO B, et al. Active oxygen and solid alkali pretreatment of bamboo residue; features of hemicellulose during the cooking process [J]. Bio Resources, 2017, 12(3): 5851-5866.

Separation and purification of levulinic acid from biomass hydrolysate by electro dialysis

GONG Chen¹, TANG Xing^{1,2*}, ZENG Xianhai^{1,2}, SUN Yong^{1,2}, LIN Lu^{1,2}

(1. Xiamen Key Laboratory of Clean and High-valued Applications of Biomass, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. Fujian Engineering and Research Center of Clean and High-valued Technologies for Biomass, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: We initially studied the process of levulinic acid (LA) production by multi-feeding of biomass-derived bamboo pulp and furfural residue under the condition of sulfuric acid supplement. The experimental results illustrated that H^+ in hydrolysate were consumed in the process of acid hydrolysis. The pH value of the hydrolysate could be recovered by the addition of sulfuric acid, guaranteeing that the sequential hydrolysis reactions could be successfully conducted to obtain the biomass hydrolysate with high concentration of LA. In addition, the effects of electro dialysis on the separation of LA, sulfuric acid and formic acid (FA) in the aqueous solution were studied using the simulated hydrolysate. It was found that most SO_4^{2-} and a small amount of LA and FA were separated during the electro dialysis process in the presence of sulfuric acid. When the conductivity of the material solution dropped to 0, SO_4^{2-} was completely removed, and LA and FA were then rapidly separated in the electro dialysis process. Finally, the electrolyzed solution was used to treat the real biomass hydrolysate to separate SO_4^{2-} , and LA was purified by the subsequent distillation. As a result, the recovery rate of LA was 87.1%, and the separated sulfuric acid solution could be reused.

Keywords: levulinic acid; electro dialysis; purification; biomass