

玉米生物基化工醇高沸点组分分离研究

王晶仪, 吴洪发, 鲍妮娜, 薛冬桦

(长春工业大学 化学与生命科学学院, 吉林 长春 130012)

摘 要:生物基化工醇生产过程中产生的高沸点组分 GC-MS 分析。分离出 22 个峰, 鉴定 14 个组分, 主要为长链二元醇 (38.43%) 和环状二元醇 (57.43%)。探讨了减压蒸馏和分子蒸馏分离高沸点组分。结果表明, 减压蒸馏和分子蒸馏可实现生物化工醇高沸点组分分段分离。

关键词:玉米化工醇; 高沸点组分; 气相色谱-质谱联用; 减压蒸馏; 分子蒸馏

中图分类号: TQ 914.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3206(2010)02-0185-04

Studies on separation of high-boiling components of corn polyols

WANG Jing-yi, WU Hong-fa, BAO Ni-na, XUE Dong-hua

(School of Chemistry and Life Science, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: The high-boiling components of corn polyols in industry was analyzed and determined by GC/MS, 22 peaks were isolated, and 14 compounds were identified. The main chemical components were long-chain diol (38.43%) and loop-chain diol (57.43%). Separation of high-boiling components of corn polyols by reduced pressure distillation and molecular distillation were investigated. Results showed that isolating the similar groups could be achieved by reduced pressure distillation and molecular distillation methods.

Key words: corn polyols; high-boiling components; gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); reduced pressure distillation; molecular distillation

随着全球经济发展, 石油的需求日益增加, 而石油资源却日渐递减, 石油供需矛盾日益加剧。利用地球上取之不尽、用之不竭的生物资源, 发展生物质化工产业, 替代石油化工产品, 向生物质要能源、资源和材料, 是全球研究焦点^[1-2]。利用植物资源替代化石资源生产植物化工醇及化工材料, 国内外都在探索中^[3-4]。以石油为原料生产化工醇是以石油裂解精制后无羟基基团的烃类化合物经氧化、水合等多步反应生产二元醇^[5-6]。生物基化工醇是以玉米淀粉为原料, 酶解糖化为葡萄糖, 加氢得到山梨醇, 经再催化裂解, 将山梨醇羟基长碳链转化为 C₂~C₄ 短碳链的二元及多元醇^[7-10]。

玉米生物化工醇生产过程中生成高沸点组分, 其颜色较深, 不能直接应用于工业生产。本研究应

用气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 技术对玉米生物基化工醇高沸点组分进行定性分析, 在此基础上初步探讨了高沸点组分的减压蒸馏和分子蒸馏的分离机制, 为玉米生物化工醇高沸点组分工业化分离提供依据, 全面利用生物质材料、低成本生产多种化学品。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

玉米化工醇高沸点组分, 长春大成集团新化工醇公司。

102A 型分子蒸馏装置; 5975/6890N 型 GC-MS 气质联用仪; DB-WAX 聚乙二醇气相毛细管柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm), 氢火焰离子化检测器。

收稿日期: 2009-12-11 修改稿日期: 2009-12-21

基金项目: 吉林省科技厅科技基金重点资助项目 (20080227)

作者简介: 王晶仪 (1982 -), 女, 吉林长春人, 长春工业大学在读硕士研究生, 师从薛冬桦教授, 主要从事生物化工领域研究。电话: 0431-88722551, E-mail: wangjingyi527@hotmail.com

通讯联系人: 薛冬桦 (1956 -), 女, 教授, 博士。电话: 0431-85716471, E-mail: xuedonghua@mail.ccit.edu.cn

1.2 检测分析

玉米化工醇高沸点组分用 GC-MS 进行分析。色谱条件: DB-WAX 聚乙二醇气相毛细管柱 (30 m $\times$ 0.25 mm, 0.25 μ m); 进样量 5 μ L, 升温条件为进样口温度 250 $^{\circ}$ C; 采用程序升温, 起始柱温 60 $^{\circ}$ C, 以 4 $^{\circ}$ C/min 升至 230 $^{\circ}$ C, 再以 10 $^{\circ}$ C/min 升至 220 $^{\circ}$ C。载气为氦气, 流量为 1.0 mL/min。离子源温度 230 $^{\circ}$ C, 接口温度 250 $^{\circ}$ C, 四级杆温度 240 $^{\circ}$ C, 扫描方式 60~500 m/z。采用面积归一化法确定各化学成分的相对含量。

1.3 减压蒸馏

实验用的减压蒸馏塔是自制的加套玻璃精馏柱填料塔 (内径 25 mm, 高 600 mm), 塔釜容积 2.0 L, 塔内填充 2 mm $\times$ 2 mm 玻璃丝弹簧填料, 玻璃加套内缠绕电热丝, 通过外接变压器调节加热电压, 对塔身进行保温及调控。将玉米化工醇高沸点组分进行减压蒸馏切割多组馏分, 并对各组分进行成分分析。

1.4 分子蒸馏

将高沸点组分进行脱气处理, 冷阱用液氮冷却, 在刮板转速调为 50 r/min, 操作压力 5 kPa, 刮膜表面温度分别为 60, 70, 80, 90 $^{\circ}$ C 条件下, 对物料依次进行蒸馏分离, 切割不同组分, 见图 1 所示。

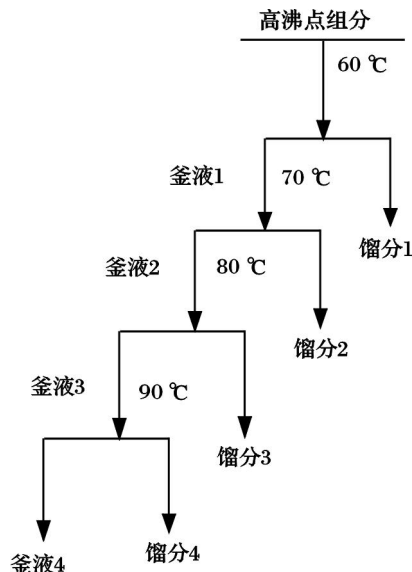


图 1 分子蒸馏过程示意图

Fig 1 Process of molecular distillation

2 结果与讨论

2.1 玉米化工醇高沸点组分分析

以玉米淀粉为原料, 经水解糖化、加氢催化裂解生产 $C_2 \sim C_4$ 二元醇过程中产生高沸点组分 (灰绿色粘稠液体), 通过 GC-MS 分析, 人工解谱, 并结合

计算机谱库检索, 鉴定 22 种高沸点组分成分, 通过面积归一法计算各组分含量 (见表 1)。

表 1 高沸点组分 GC-MS 分析结果

Table 1 GC-MS analysis of high-boiling components			
峰序号	保留时间 /min	成分	相对含量 /%
1	14.395	1,2-丁二醇	7.367
2	16.339	1,2-戊二醇	2.059
3	16.692	2,5-己二醇	5.405
4	17.029	3-甲基-1,2-环戊二醇	1.612
5	17.203	2,4-戊二醇	4.080
6	17.429	1,2-己二醇	7.582
7	17.705	1,4-丁二醇	10.073
8	17.998	1,2-环己二醇	5.004
9	18.095	1,2-环己二醇	2.118
10	18.198	1-甲基-1,2-环己二醇	1.757
11	18.415	1,2-环己二醇	8.710
12	18.606	3-甲基-1,2-环戊二醇	10.613
13	18.642	1,2-环戊二醇	9.546
14	18.779	3-甲基-1,2-环戊二醇	5.689
15	18.864	1-甲基-1,2-环己二醇	1.887
16	18.948	3-甲基-1,2-环戊二醇	4.759
17	19.095	1,5-戊二醇	1.864
18	19.997	2-甲基-1-十二醇	2.464
19	20.245	1,2-环庚二醇	1.593
20	20.663	1,4-环己二醇	1.987
21	20.823	1,4-环己二醇	1.903
22	23.488	仲丁醚	1.928

由表 1 可知, 玉米化工醇高沸点组分主要为 $C_4 \sim C_6$ 长碳链二元醇、环状二元醇等多种二元醇混合物。长链二元醇总含量 38.429%, 其中 1,2-丁二醇 7.367%, 1,2-戊二醇 2.059%, 2,5-己二醇 5.405%, 2,4-戊二醇 4.080%, 1,2-己二醇 7.582%, 1,4-丁二醇 10.073%, 1,5-戊二醇 1.863%。环状二元醇总含量 57.430%, 其中 3-甲基-1,2-环戊二醇 22.673%, 1,2-环己二醇 15.832%, 1,2-环戊二醇 9.546%, 1,4-环己二醇 3.890%, 1,2-环庚二醇 1.593%。

2.2 减压蒸馏分离高沸点组分

玉米生物化工醇高沸点组分复杂, 大部分物质为二元醇及羟基化合物, 分子间氢键作用强, 不易实现单一组分分离, 而且含有热敏性物质, 高温下易发生醚化、焦糖化等副反应。通过减压降低沸点, 使混合物在较低温度下实现分离, 见表 2、表 3。

表 2 减压蒸馏实验

Table 2 Reduced pressure distillation

馏分	釜温 /℃	顶温 /℃	釜顶压力 /kPa	含量 /%
馏分 1	43~214	33	7. 55	0. 05
馏分 2	214~258	34~173	5. 25	7. 13
馏分 3	258~259	173~177	5. 56	6. 19
馏分 4	259	177~193	5. 67	6. 58
馏分 5	260	193~199	5. 86	5. 16
馏分 6	260~262	199~203	7. 16	6. 00
馏分 7	262~265	203	5. 67	3. 33
馏分 8	266	203~206	4. 90	5. 16
馏分 9	267	206~208	5. 12	5. 09
馏分 10	267	208	4. 91	2. 39
馏分 11	267~269	202	4. 91	5. 06
馏分 12	269~271	202	5. 28	2. 38
馏分 13	271~273	210	4. 50	5. 06
馏分 14	273	208	4. 69	3. 26
馏分 15	274	213	4. 80	4. 87
馏分 16	270	214	4. 47	1. 96
馏分 17	268	213	4. 70	1. 33
馏分 18	268~277	210	5. 48	3. 90
馏分 19	277	216	4. 99	6. 60
馏分 20	284	210	5. 50	14. 20

表 3 高沸点组分减压蒸馏结果

Table 3 Results of reduced pressure distillation of high-boiling components

项目	1,2-丁 二醇 /%	1,2-戊 二醇 /%	2,5-己 二醇 /%	3-甲基-1,2-环 戊二醇 /%	2,4-戊 二醇 /%	1,2-己二 醇 /%	1,4-丁 二醇 /%	1,2-环己 二醇 /%	1,2-环戊 二醇 /%	1,5-戊 二醇 /%	1,2-环 庚醇 /%	1,4-环己 二醇 /%
馏分 1~3	41. 84	2. 86	-	7. 32	4. 72	5. 4	-	-	1. 88	-	-	-
馏分 4~7	23. 79	2. 28	7. 42	11. 81	15. 53	9. 29	17. 03	12. 46	19. 72	-	-	-
馏分 8~14	9. 87	1. 37	7. 05	9. 53	15. 25	10. 17	19. 26	13. 05	20. 25	-	-	1. 48
馏分 15~17	1. 68	-	9. 39	5. 66	6. 26	13. 32	16. 02	15. 79	6. 28	6. 69	1. 72	2. 73
馏分 18~20	-	-	7. 63	-	-	4. 64	-	7. 86	-	7. 63	-	6. 64

表 2、表 3 分析结果表明,各馏分仍为混合二元醇组分。

2.3 分子蒸馏分离高沸点组分

在刮膜速度 60 r/min,进料速度 150 mL/h 的条件下进行 5 批分离实验。实验条件及收率见表 4,各馏分组成与含量见表 5。

表 4 分子蒸馏参数及收率

Table 4 Molecular distillation parameters and yield

馏分	蒸发面温 /℃	压力 /kPa	收率 /%
馏分 1	60	1. 55	16. 7
馏分 2	70	2. 03	11. 7
馏分 3	80	0. 99	26. 7
馏分 4	90	1. 43	28. 3
馏分 5	100	1. 55	10. 0

表 5 高沸点组分分子蒸馏结果

Table 5 Results of reduced pressure distillation of high-boiling components

项目	1,2-丁 二醇 /%	1,2-戊 二醇 /%	2,5-己 二醇 /%	3-甲基-1,2-环 戊二醇 /%	2,4-戊 二醇 /%	1,2-己二 醇 /%	1,4-丁 二醇 /%	1,2-环己 二醇 /%	1,2-环戊 二醇 /%	1,5-戊 二醇 /%	1,2-环 庚醇 /%	1,4-环己 二醇 /%	仲丁 醚 /%
馏分 1	51. 68	-	-	7. 11	8. 72	8. 32	-	-	-	-	-	-	-
馏分 2	28. 77	-	5. 48	7. 51	2. 54	15. 62	9. 81	4. 46	8. 30	-	-	-	-
馏分 3	12. 60	1. 4	7. 15	7. 03	15. 25	16. 17	10. 26	11. 58	18. 71	-	-	-	1. 85
馏分 4	-	11. 12	9. 50	9. 56	2. 43	3. 96	23. 62	18. 23	40. 13	3. 27	-	1. 74	1. 73
馏分 5	-	-	4. 99	1. 67	1. 87	-	5. 98	23. 86	45. 46	2. 46	1. 53	3. 99	-

由表 5 可知,第 3 馏分中环戊二醇和环己二醇的含量增加,第 5 馏分中这两种环二醇的总量以达到 69.32%,提示分子精馏有利环戊二醇和环己二醇的分离。

3 结论

通过 GC-MS 分析,玉米生物化工醇高沸点组分成分复杂,多为双羟基化合物,其分子间作用力大,彼此具有共沸作用,不利于实现单一组分的分离。减压蒸馏对工业生产设备的要求较低,但减压蒸馏塔体积较大,且装置中的填料及塔板阻力难以获得较高真空度,操作温度高,分离效率低,玉米化工醇高沸点组分易氧化、分解或聚合。分子蒸馏中,物料在加热面上接触几秒钟,进行分离,避免了物料长时间加热下发生氧化、分解、聚合等反应的发生,降低热损伤,分离效率高,实现高沸点组分中相似组分的分离,其中环己二醇、环戊二醇得到了较好的富集,两种环二醇的总量达到 69.32%,其颜色为无色透明,达到工业应用要求。

参考文献:

[1] Kamm B, Gruber P R, Kamm M. Biorefineries-industrial

Prcesses and Products[M]. Wiley-VCH Verlag GmbH & CO. K Ga A Weinheim Germany, 2006: 320-338

- [2] 王庆昭,郑宗宝,刘子鹤.生物炼制工业过程及产品[J].化学进展,2007,19(7):1198-1205
- [3] Saxenna U, Dwivedi N, Vidyarthi S R. Effect of catalyst constituents on (Ni, Mo, and Cu)/kieselguhr-catalyzed sucrose hydrogenolysis[J]. Ind Eng Chem Res, 2005(44):1466-1473
- [4] Elliott, Douglas C, Sherlock John L. Nickel/ruthenium catalyst and method for aqueous phase reactions US, 5814112[P]. 1998-09-29
- [5] 郑爱华,钱伯章.乙二醇生产的市场动态和技术进展[J].聚酯工业,2007,20(1):8-15
- [6] 王惟,梁倩倩,汤嘉陵.1,4-丁二醇生产技术与市场概况[J].化工中间体,2007(7):18-22
- [7] 张虹. Ru/C催化氢解山梨醇制备 C₂~C₃多元醇的研究[D].天津:天津大学,2007
- [8] 李仲良.山梨醇氢解制备 C₄~C₆多元醇 CuO-ZnO 催化剂的研究[D].杭州:浙江工业大学,2005
- [9] 王高升,张吉宏,陈夫山,等.玉米秸秆多羟基醇液化研究[J].生物质化学工程,2007,41(1):14-18
- [10] 徐周文,吴嘉麟,陈建文.一种玉米原料多组分二元醇的制备方法:CN,101045938A[P].2007-10-03

(上接第 184 页)

表 2 不同商业来源的脂肪酶

Table 2 Lipases from different commercial suppliers

酶商品名	供应商	酶活
Novozym 435	Novo	10.760 PLU/g
Candida rugosa	SIGMA	2.0 U/mg
Lipase QL	Meito Sangyo	-
Candida cylindracea	Fluka	2.2 U/mg
Candida B. Silica	Novo	10.850 PLU/g
Alcaligenes sp.	Meito sangyo	-
Aspergillus niger(非固定)	Fluka	0.88 U/mg
Mucor miehei(非固定)	Fluka	1.6 U/mg
Rhizopus arrhizus	Fluka	-
Candida Antarctica lipase A	Mannheim	25 KU/g
Lipoprime 50T(非固定)	Novo	50 KLU/g
Mucor javanicus(非固定)	Fluka	3.5 U/mg
Lipozym RM M (Rhizopus miehei)	Novo	-

参考文献:

- [1] 何笑荣,邹定,吴学军.神经递质调节剂普瑞巴林[J].中国新药杂志,2006,15(7):569-571
- [2] 尤启冬.药物化学[M].北京:化学工业出版社,2004:

124

- [3] 李壕,田铁牛,李秀峰.一种手性抗惊厥药物普瑞巴林的合成方法[J].河北化工,2006,29(8):35-36
- [4] Burk M J, Koning P D. An enantioselective synthesis of (S)-(+)3-aminomethyl-5-methylhexanoic acid via asymmetric hydrogenation[J]. J Org Chem, 2003, 68: 5731-5734
- [5] Hoge G, Wu H P. Highly selective asymmetric hydrogenation using a three hindered quadrant bisphosphine rhodium catalyst[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126: 5966-5967
- [6] Bums M P, Weaver J K, Wong J W. Stereoselective bio-conversion of aliphatic dinitriles into cyano carboxylic acids: PCT Int Appl WO, 2005100580 (A1) [P]. 2005-10-27
- [7] Yazbeck D, Martinez C, Hu S, et al Challenges in the development of an efficient enzymatic process in the pharmaceutical industry[J]. Tetrahedron: Asymmetry, 2004, 15: 2757-2763
- [8] Hoekstra M S, Sobieray D M. Chemical development of CF-1008, an enantiomerically pure anticonvulsant[J]. Org Process Res Dev, 1997(1):26-38
- [9] Dumond Y, Tao J. Development of a chemoenzymatic manufacturing process for pregabalin[J]. Organic Process Research & Development, 2008, 12(3):392-398