

冷一欣,武玉真,黄春香,等. 利用农林废弃物杉木屑制备糠醛的工艺[J]. 江苏农业科学,2013,41(7):261-263.

利用农林废弃物杉木屑制备糠醛的工艺

冷一欣,武玉真,黄春香,张云

(常州大学石油化工学院/江苏省精细化工重点实验室,江苏常州 213164)

摘要:以杉木屑为原料,采用两步法用固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 水解制备糠醛,考察相关因素对杉木屑中半纤维素水解及戊糖脱水制备糠醛反应的影响。结果表明,半纤维素水解的最佳工艺条件为:乙二醇质量分数 80%、液固比 11:1($m:m$)、反应时间 3.0 h、固体酸用量 1.5 g,该条件下戊糖收率为 83.61%;戊糖脱水制备糠醛的最佳工艺条件为:反应温度 150 ℃、固体酸用量 1.0 g、反应时间 1.0 h,该条件下糠醛收率达 53.24%。

关键词:农林废弃物;固体酸;戊糖;糠醛

中图分类号:0636.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-1302(2013)07-0261-03

我国是农业大国,每年约产生 10 亿 t 农林废弃物,其中约有 7 亿 t 标准煤的农林废弃物可以被有效利用^[1]。如果充分利用目前的农林生物质资源,每年可新增 5 亿 t 左右标准煤的能源,约占全国一次能源生产总量的 24%^[2]。目前我国农林废弃物的利用率约为 33%,其中有 23% 用作饲料,0.5% 用作沼气,37% 用作农村能源,15% 是收集期间损失,而经过加工处理后利用的农林废弃物仅占约 2.6%^[3]。大部分农林废弃物被弃置于自然环境或露天焚烧,既浪费了自然资源,又污染了大气、土壤,破坏生态平衡。因此,开发利用农林废弃物资源,对保护环境,促进经济发展,缓解全球能源危机,增加农村就业具有多重意义。

糠醛是一种由可再生资源直接生产的呋喃族杂环化合物^[4],主要用于生产化学中间体、溶剂、添加剂等^[5-6],在药物、尼龙、塑料、汽油、喷气燃料等行业被广泛应用^[7-8]。糠醛的主要衍生物与石油的部分下游产品重叠^[9],因此对糠醛及其下游产品的开发利用,能在一定程度上缓解化石燃料危机,具有广阔发展前景。目前糠醛只能由植物纤维水解生成,采用两步法^[10]制备糠醛不仅可以提高糠醛收率,减少污染及设备腐蚀^[11-12],又能充分利用生物质中的纤维素与木质素,减

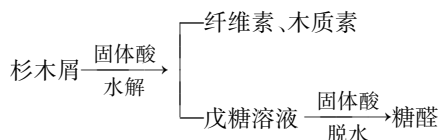
少原料浪费。固体酸催化剂因其稳定性好、廉价易得、催化活性高、选择性高等优点而受到关注,在各种有机反应中得到广泛应用。目前用固体酸作催化剂两步法生产糠醛的工艺未见报道。以往有关两步法硫酸催化竹黄制备糠醛的研究中,戊糖收率只有 67.95%^[13]。本研究以杉木屑为原料,采用两步法对糠醛生产工艺进行研究,以期优化杉木屑中半纤维素水解及戊糖生成糠醛的工艺条件。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

杉木屑取自江苏省常州市,自然风干后过 20 目筛,置于 105 ℃ 烘至绝干备用。试验试剂包括: $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、浓硫酸、氨水、乙二醇、溴酸钾、溴化钾、硫代硫酸钠、碘化钾、氢氧化钠、可溶性淀粉、乙酸、苯胺,均为分析纯。试验设备包括:100 mL 高压反应釜,Waters 515 型高效液相色谱仪(美国 Waters 公司)。

1.2 利用杉木屑制备糠醛的工艺流程



1.3 固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 的制备

称取一定量 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入 250 mL 四口烧瓶中,加入适量水溶解,滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 pH 值至 8~10,室温

收稿日期:2013-01-11

作者简介:冷一欣(1961—),女,江苏常州人,博士,教授,主要从事绿色化学及药物中间体研究。Tel: (0519) 86330356; E-mail: rxslxycn@yahoo.com.cn.

- [2] 刘艳玲,田纪春,韩祥铭,等. 面团流变学特性分析方法比较及与烘烤品质的通径分析[J]. 中国农业科学,2005,38(1):45-51.
- [3] 王光瑞,周桂英,王瑞. 焙烤品质与面团形成和稳定时间相关分析[J]. 中国粮油学报,1997,12(3):1-6.
- [4] Chung O K, Ohm J B, Caley M S, et al. Prediction of baking characteristics of hard winter wheat flours using computer-analyzed mixograph parameters[J]. Cereal Chemistry, 2001, 78(4):493-497.
- [5] 白建民,刘长虹,张运欢. 面团流变学特性与馒头体积之间的关系[J]. 粮油加工,2009(12):114-116.
- [6] 李宁波,王晓曦,于磊,等. 面团流变学特性及其在食品加工中的应用[J]. 食品科技,2008,33(8):35-38.
- [7] 吕军仓. 面团流变学及其在面制品中的应用[J]. 粮油加工与食

- 品机械,2006(2):66-68.
- [8] 申小勇,阎俊,陈新民,等. 和面仪参数与粉质仪、拉伸仪及面包成品加工品质主要参数的关系[J]. 作物学报,2010,36(6):1037-1043.
- [9] 魏益民,张波,关二旗,等. 面团流变学特性检测仪器比对试验分析[J]. 中国农业科学,2010,43(20):4265-4270.
- [10] 王凤成,张玮,陈万义. 揉混仪及其在小麦粉品质检测中的应用[J]. 粮食与饲料工业,2004(12):10-12.
- [11] 王光瑞,周桂英,王瑞. 焙烤品质与面团形成和稳定时间相关分析[J]. 中国粮油学报,1997,12(3):1-6.
- [12] 田纪春. 谷物品质测试理论与方法[M]. 北京:科学出版社,2006.

下陈化过夜,过滤,水洗至中性。干燥研细,用 0.75 mol/L H_2SO_4 溶液浸渍 10 h,干燥研细后在马弗炉中 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧。

1.4 杉木屑中半纤维素的水解

称取杉木屑 10.0 g 加入 250 mL 四口烧瓶中,按照一定液固比加入乙二醇水溶液,加入适量固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$,置于电热套中加热煮沸,反应完毕后抽滤得滤液,用二溴法^[14]测定戊糖含量,按下式计算戊糖收率:

$$\text{戊糖收率} = \frac{\text{戊糖质量}}{\text{绝干杉木屑理论戊糖质量}} \times 100\% \quad (1)$$

1.5 利用半纤维素水解液制备糠醛

用半纤维素水解的最佳工艺条件制得戊糖溶液,测定戊糖含量。称取水解液 50.0 g 加入高压釜中,加入一定量固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$,按设定条件进行反应,反应完毕后用 HPLC 法^[15]测定糠醛含量,按下式计算糠醛收率:

$$\text{糠醛收率} = \frac{\text{糠醛质量}}{\text{理论糠醛质量}} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与分析

2.1 杉木屑中半纤维素的水解

2.1.1 固体酸用量对半纤维素水解的影响 在常压、液固比 11:1、乙二醇质量分数 80%、反应时间 3.0 h 条件下,考察固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 用量对半纤维素水解的影响。由图 1 可以看出,在其他条件保持不变的情况下,随着固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 用量的增加,戊糖收率呈现先增加后减少的趋势,固体酸用量对戊糖收率有显著影响。当固体酸用量为 1.5 g 时,水解效果最好,反应液中戊糖收率达到最大值。固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 是桥式双配位结构^[16],在该结构中, $\text{S}=\text{O}$ 增强了路易斯酸(Zr^{4+})强度,在水中路易斯酸可以通过质子转移转化为质子。固体酸用量较低时,随着固体酸用量的增加,溶液中转换质子增加,从而增强了杉木屑中半纤维素的水解。当固体酸用量较高时,溶液中质子浓度过高会导致原料和水解产生的糖类发生分解,使戊糖收率降低,所以水解反应中固体酸用量也不宜太高,固体酸用量为 1.5 g 时水解效果最佳。

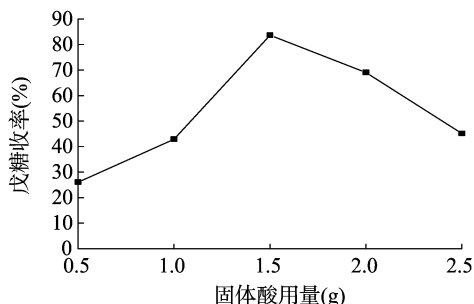


图1 固体酸用量对半纤维素水解的影响

2.1.2 反应时间对半纤维素水解的影响 在固体酸用量 1.5 g、液固比 11:1、乙二醇质量分数 80% 条件下,考察反应时间对杉木屑中半纤维素水解的影响。由图 2 可知,在其他条件保持不变的情况下,戊糖收率随着反应时间的增加呈先增加后减少的趋势。当半纤维素水解时间为 3.0 h 时,戊糖收率达到最大值。当反应时间超过 3.0 h 时,随着反应时间延长,戊糖收率会相应减少,原因是在水解反应开始时,半纤维素水解反应占主导地位,但随着反应进行,戊糖含量逐渐增

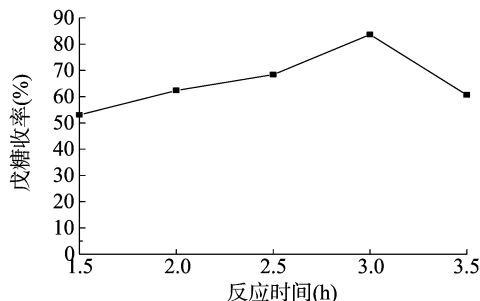


图2 反应时间对半纤维素水解的影响

加,半纤维素水解反应变慢,而戊糖脱水、降解等副反应增加,使戊糖收率降低。

2.1.3 乙二醇质量分数对半纤维素水解的影响 在固体酸用量 1.5 g、液固比 11:1、反应时间 3.0 h 条件下,考察乙二醇质量分数对半纤维素水解的影响。由图 3 可知,戊糖收率随着乙二醇质量分数的增加呈先增加后减少趋势。当乙二醇质量分数较低时,半纤维素水解的回流温度较低,使半纤维素水解缓慢。随着乙二醇质量分数增加,反应回流温度增加,半纤维素水解速度不断增加,同时乙二醇又可以使部分木质素溶解,破坏了杉木屑中各组分的连接键,加快了半纤维素水解。但乙二醇含量过高会导致反应温度过高,使原料和产物发生炭化、降解、缩合等副反应,最终使戊糖收率降低。所以试验最佳乙二醇质量分数为 80%。

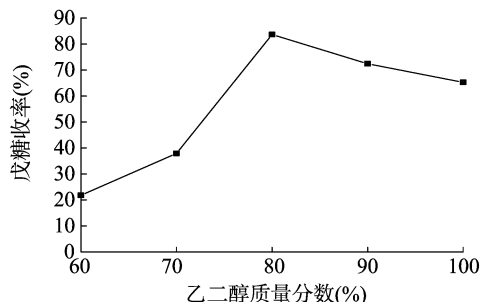


图3 乙二醇质量分数对半纤维素水解的影响

2.1.4 液固比对半纤维素水解的影响 在固体酸用量 1.5 g、乙二醇质量分数 80%、反应时间 3.0 h 条件下,考察液固比对半纤维素水解反应的影响。由图 4 可知,在其他条件保持不变的情况下,戊糖收率随着液固比的增加呈现先增大后减少的趋势。当液固比较小时,乙二醇溶液不能完全浸泡杉木屑,原料不能充分润胀,半纤维素水解效果下降,戊糖收率较低。当液固比增大至 11:1 时, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 转化的质子能充分与杉木屑接触,使水解更充分,戊糖收率达到最大值。当液固比大于 11:1 时, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ 通过质子转移的质子浓度减小,减少了与原料的接触,从而使戊糖收率降低。因此,试验最佳液固比为 11:1。

2.2 利用半纤维素水解液制备糠醛

2.2.1 反应温度、反应时间对糠醛收率的影响 在水解液 50.0 g、固体酸用量 1.0 g 条件下,考察反应时间、反应温度对糠醛收率的影响。由图 5 可知,当反应时间相同时,糠醛收率随着反应温度的增加呈先增加后减少的趋势,反应温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ 时,糠醛收率达到最大值(53.24%)。当反应温度较低时,糠醛收率随着温度的增加而增加,反应温度增加使戊糖脱

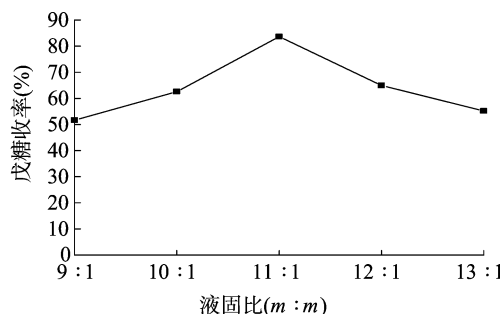


图4 液固比对半纤维素水解的影响

水反应加快,糠醛含量在较短时间内达到最大值,戊糖脱水形成糠醛所需时间缩短,同时戊糖与糠醛的副反应缓慢,使得糠醛的损失减少。当反应温度较高时,糠醛与体系中的氧、 H^+ 发生氧化反应、糠醛自分解反应及与反应中间体的聚合等副反应速率也越来越高,同时反应温度过高和 SO_4^{2-}/ZrO_2 的超强酸性也使部分戊糖发生炭化现象,降低糠醛收率。在最佳反应温度时,反应时间过长也会使糠醛副反应增加,使糠醛收率下降。

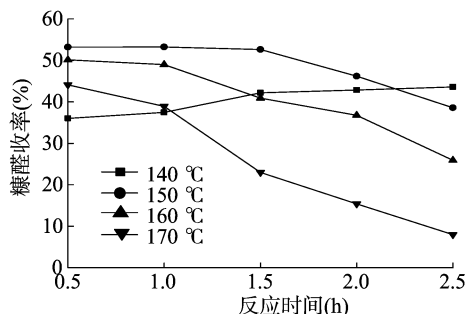


图5 反应温度、反应时间对糠醛收率的影响

2.2.2 固体酸用量对糠醛收率的影响 在水解液 50.0 g、反应时间 1.0 h、反应温度 150 °C 条件下,考察固体酸用量对糠醛收率的影响。由图 6 可知,固体酸 SO_4^{2-}/ZrO_2 的加入量对糠醛收率有很大影响,糠醛收率随着固体酸加入量的增加呈先增加后降低的趋势。在固体酸用量较低时,增加固体酸用量,使溶液中转化的质子浓度增加,提高了反应速率。当催化剂用量过高时,溶液中质子浓度太高使戊糖容易分解、炭化、脱水,形成副产品,糠醛也容易发生自聚合、与中间体聚合等副反应,使糠醛收率降低。

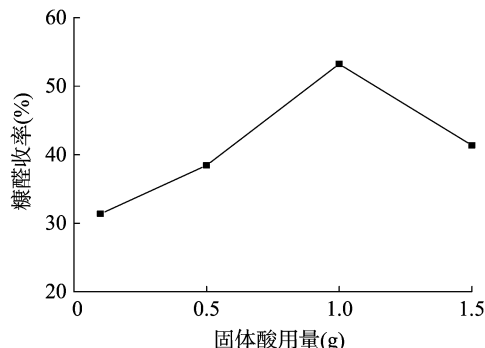


图6 固体酸用量对糠醛收率的影响

3 结论

本研究表明,将固体酸 SO_4^{2-}/ZrO_2 用于催化杉木屑中半

纤维素水解、糠醛制备反应是可行的,并且具有较高收率。半纤维素水解的最佳工艺条件为:固体酸用量 1.5 g、液固比 11:1、乙二醇质量分数 80%、反应时间 3.0 h,在该条件下戊糖收率为 83.61%。戊糖脱水制备糠醛的最佳工艺条件为:反应温度 150 °C、固体酸用量 1.0 g、反应 1.0 h,在该条件下糠醛收率为 53.24%。本研究为利用农林废弃物制备糠醛提供了一条有效、环境友好的途径,与传统工艺相比,该工艺解决了环境污染、资源浪费等问题,具有一定的应用价值。

参考文献:

- [1] 徐君强. 1 000 kW 分布式无焦油农林废弃物气化发电系统[D]. 广州:华南理工大学,2010.
- [2] 任峰,刘应宗,牛东晓. 农村生物质能资源利用效能综合评价研究[J]. 软科学,2011(9):20-23.
- [3] 刘娅. 农作物秸秆治理与综合利用[J]. 辽宁农业科学,2003(1):18-23.
- [4] Arirrezabal - Telleria I, Larreategui A, Requies F, et al. Furfural production from xylose using sulfonic ion - exchange resins (Amberlyst) and simultaneous stripping with nitrogen[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(16):7478-7585.
- [5] Roman - Leshkov Y, Barrett C J, Liu Z Y, et al. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass - derived carbohydrates[J]. Nature, 2007, 7147(447):982-985.
- [6] Xing R, Subrahmanyam A V, Olcay H, et al. Production of jet and diesel fuel range alkanes from waste hemicelluloses - derived aqueous solutions[J]. Green Chemistry, 2010, 12:1933-1946.
- [7] Riansa - Ngawong W, Prasertsan P. Optimization of furfural production from hemicellulose extracted from delignified palm pressed fiber using a two - stage process[J]. Carbohydrate Research, 2011, 346(1):103-110.
- [8] Hronec M, Fulajtarová K. Selective transformation of furfural to cyclopentanone[J]. Catalysis Communications, 2012, 24(5):100-104.
- [9] 李志松. 糠醛生产工艺研究综述[J]. 广东化工, 2010, 37(3):40-41.
- [10] Mansilla H D, Baeza J, Urzúa S, et al. Acid - catalysed hydrolysis of rice hull: evaluation of furfural production[J]. Bioresource Technology, 1998, 66(3):189-193.
- [11] 毛燎原, 李爱民, 高宁博. 清洁生产过程控制工艺在糠醛生产中的应用[J]. 现代化工, 2010, 30(5):73-76.
- [12] Dias A S, Lima S, Carriazo D, et al. Exfoliated titanate, niobate and titanoniobatenanosheets as solid acid catalysts for the liquid - phase dehydration of D - xylose into furfural[J]. Journal of Catalysis, 2006, 244:230-237.
- [13] 殷艳飞, 房桂干, 邓拥军, 等. 两步法稀酸水解竹黄(慈竹)生产糠醛的研究[J]. 林产化学与工业, 2011, 31(6):95-99.
- [14] 国家标准局信息分类编码研究所. GB/T 2677.9-1994 造纸原料多戊糖含量的测定[S]. 北京:中国标准出版社, 1994:216-219.
- [15] 康春莉, 唐晓剑, 于宏兵, 等. 高效液相色谱法测定糠醛废水中糠醛的含量[J]. 工业水处理, 2007, 27(6):67-68.
- [16] Hino M, Kurashige M, Matsushashi H, et al. The surface structure of sulfated zirconia; Studies of XPS and thermal analysis[J]. Thermochemical Acta, 2006, 441(1):35-41.