

黄明星,周彩荣. 沙柳酸催化乙醇法提取纤维素预处理工艺的优化[J]. 江苏农业科学,2014,42(3):224-226.

沙柳酸催化乙醇法提取纤维素预处理工艺的优化

黄明星,周彩荣

(郑州大学化工与能源学院,河南郑州 450001)

摘要:从工艺角度对沙柳酸催化乙醇法提取纤维素预处理工艺进行了研究,通过单因素试验和正交试验考察了各因素对处理过程的影响,得到最佳工艺条件,即蒸煮温度为 206 ℃、保温时间为 55 min、乙醇浓度 45%、液固比为 10 mL : 1 g、乙酸添加量 1.3%。在此条件下得到的粗纤维产品纯度为 67.21%。

关键词:沙柳;酸催化乙醇法;纤维素;正交试验

中图分类号: TQ352.62 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2014)03-0224-03

纤维素作为一种巨大的绿色资源,由于其可再生、可生物降解、可生化等优点越来越受到人们的关注。目前,纤维素在化工、食品、医药、涂料等领域中的应用十分广泛^[1-2]。沙柳又名筐柳、降马,属杨柳科落叶丛生直立灌木或小乔木,为沙漠地区广为种植的沙生植物之一。沙柳是固沙造林的优良树种,不仅起防风固沙、保持水土的作用,在改善生态系统、维持生态平衡等方面也具有独特的功能^[3-5]。沙柳通常 3 年成材,成材后需平茬才能保持旺盛的生长力^[6]。目前,平茬后的沙柳除少部分用于纤维板或编织生产外,大部分作为薪材燃烧或者丢弃,造成资源浪费^[7]。沙柳细胞壁中含有大量的纤维素,是天然可再生生物物质资源,合理利用沙柳资源将产生巨大的经济效益和生态效益。

乙醇法制浆是有机溶剂制浆的一种,是利用半纤维素上的乙酰基高温水解产生的乙酸自催化,使木质素分解,并将其溶出,同时部分半纤维素也溶出,从而达到分离纤维素的目的^[8-10]。生产过程产生的制浆废液可以通过蒸馏来回收有机溶剂,通过提纯得到高纯度的木质素。乙醇法制浆技术的优越性不仅可以有效提取木质纤维原料中制得高品质的纤维素,还可有效回收有机溶剂和副产品,避免了浪费资源和环境污染。本研究采用乙醇制浆法提取纤维素,使用乙醇-乙酸-水作溶剂来预处理沙柳,考察了各因素对酸催化乙醇法预处理工艺的影响,并优化了预处理工艺。

1 材料与方法

1.1 原料和仪器

沙柳:内蒙古鄂尔多斯;乙醇:AR,天津市德恩化学试剂有限公司生产;冰醋酸:AR,广东光华科技股份有限公司生产;硝酸:AR,洛阳市化学试剂厂生产。电子分析天平:FA1004,上海精密科学仪器有限公司生产;高压反应釜:

GS-0.5,山东威海宏协化工机械有限公司生产;粉碎机:DFY-200A,上海比朗仪器有限公司生产;循环水泵:SHB-Ⅲ,河南巩义市英峪华科仪器厂生产;干燥箱:HG101-3,江苏南京电器三厂生产。

1.2 测定项目与方法

主要分析表征沙柳原料化学组成特征的木质素、综合纤维素、纤维素、灰分等。了解原料的化学组成特征,据此选择合适的处理工艺条件。沙柳组成的分析方法详见文献^[11]。

1.3 试验方法

将沙柳材粉碎,过 40 目筛,(105±3)℃烘干,冷却,放入干燥器中备用。在高压反应釜中加入 20g 沙柳木粉,按配比加入一定比例的乙醇-乙酸-水蒸煮液,加热到一定温度后,保温一定时间,冷却,过滤,先用 70% 乙醇洗涤,再用 2 次蒸馏水洗干净,最后(105±3)℃烘干,得纤维素粗品。

2 结果与分析

2.1 沙柳原料化学成分

沙柳原料含水分 8.89%、灰分 4.53%、苯醇抽提物 2.51%、硝酸乙醇纤维素 33.83%、综合纤维素 71.92%、木质素 22.72%。

沙柳原料中灰分含量远高于一般木材,灰分主要成分是二氧化硅^[12],这是传统碱法制浆黑液难以回收的重要原因之一。溶剂法制浆可以消除灰分积累。沙柳原料中含有较高的纤维素,是天然可再生生物物质,可以作为制备纤维素的原料。

2.2 单因素试验

以粗纤维产品中纤维素的含量为指标,考察蒸煮温度、乙醇浓度、保温时间、乙酸添加量、液固比对产品纯度的影响,以优化预处理工艺条件。

2.2.1 蒸煮温度的影响 考察蒸煮温度影响因素,分别设置蒸煮温度为 140、160、180、190、200 ℃,其余条件控制为乙醇浓度 60%,保温时间 60 min,乙酸添加量 1%,液固比 10 mL : 1 g。试验结果如图 1 所示。

乙醇制浆法溶剂扩散非常快,木质素溶剂化主要取决于蒸煮温度。从图 1 可以看出,随着蒸煮温度的提高,纤维素的含量逐渐升高,在 140~190 ℃ 范围内,纤维素含量变化最大,190 ℃ 以后纤维素含量变化不大,因此,选择蒸煮温度为

收稿日期:2013-07-30

基金项目:河南省教育厅重点科技攻关项目(编号:3A530712)。

作者简介:黄明星(1988—),浙江淳安人,硕士研究生。E-mail: huangmingxinghuang@163.com。

通信作者:周彩荣(1958—),女,江苏沭阳县,博士,教授,主要从事精细有机合成和基础工程数据的研究。E-mail:zhoucairong@zzu.edu.cn。

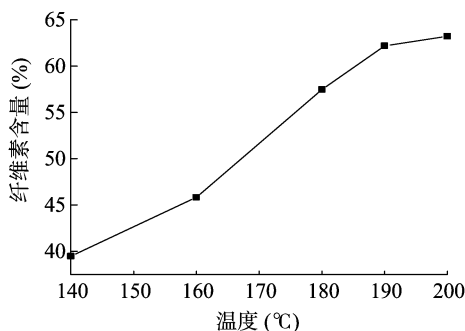


图1 蒸煮温度对纤维素含量的影响

190 ℃ 较为适宜。

2.2.2 保温时间的影响 考察保温时间对纤维素含量的影响,分别设置保温时间为 15、30、45、60、75、90 min,其余条件为蒸煮温度 190 ℃,乙醇浓度 60%,乙酸添加量为 1%,液固比为 10 mL : 1 g。试验结果如图 2 所示。

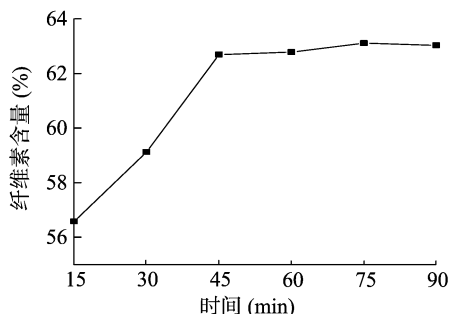


图2 保温时间对纤维素含量的影响

从图 2 可以看出,随着保温时间的延长,纤维素的含量逐渐升高,但反应时间达到 45 min 后,纤维素的含量基本不变,因此保温时间可以选为 45 min。

2.2.3 乙醇浓度的影响 考察乙醇浓度对纤维素含量的影响,分别设置乙醇浓度为 20%、40%、50%、60%、80%,其余条件为蒸煮温度 190 ℃,保温时间 45 min,乙酸添加量为 1%,液固比为 10 mL : 1 g。试验结果如图 3 所示。

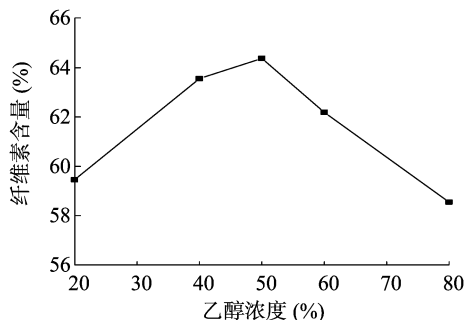


图3 乙醇浓度对纤维素含量的影响

由图 3 可知,随着乙醇浓度的增加,纤维素纯度增加,但乙醇浓度超过 50%,纤维素纯度有所下降。因为随着乙醇浓度的逐渐提高,脱木质素率进一步增加,导致了碳水化合物的部分降解。因此选择乙醇浓度为 50% 较为适宜。

2.2.4 乙酸添加量的影响 考察乙酸添加量对纤维素含量的影响,分别设置乙酸添加量为 0、0.5%、1.0%、1.5%、

2.0%,其余条件为蒸煮温度 190 ℃,保温时间 45 min,乙醇浓度为 50%,液固比为 10 mL : 1 g。试验结果如图 4 所示。

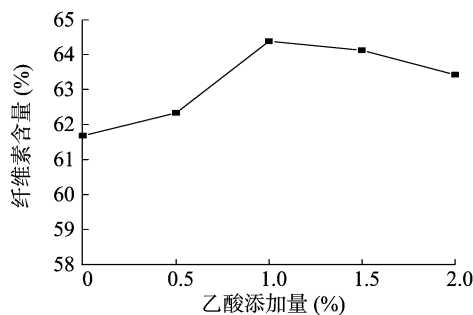


图4 乙酸添加量对纤维素含量的影响

从图 4 可知,粗纤维素产品中纤维素含量随着乙酸添加量的增加而增加,在乙酸添加量小于 1% 时,纤维素含量增加明显,但乙酸添加量大于 1% 时,纤维素的含量下降。因为酸催化乙醇法制浆时,酸的使用有助于沙柳原料中纤维素、木质素的分离,可以加快木质素变成碎片并溶出,也会加速副反应的发生,例如木质素的聚合和纤维素的分解。因此酸催化乙醇法预处理沙柳原料的酸浓度选择为 1% 较为适宜。

2.2.5 液固比的影响 考察液固比对纤维素含量的影响,分别设置液固比 (mL : g) 为 6 : 1、8 : 1、10 : 1、12 : 1、14 : 1、16 : 1,其余条件为蒸煮温度 190 ℃,保温时间 45 min,乙醇浓度为 50%,乙酸添加量为 1%。蒸煮结果如图 5 所示。

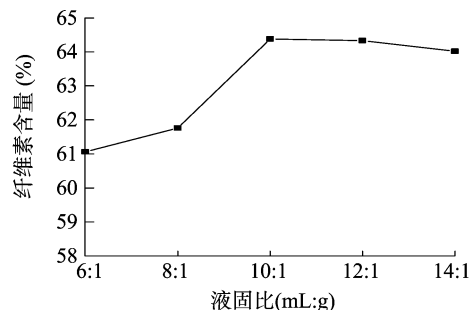


图5 液固比对纤维素含量的影响

由图 5 看出,纤维素含量随着液固比的增加而增加,但液固比超过 10 mL : 1 g 时纤维的含量开始缓慢下降。Gillarranz 等认为乙醇制浆法增加液比具有双重作用,乙醇的脱木质素能力具有氢离子浓度依赖性,液比增加体系酸度下降,木质素脱除能力下降;乙醇具有溶解木质素的能力,液比增加有利于木质素的溶解,抑制木质素的吸附^[13]。因此,酸催化预处理沙柳原料的液固比选用 10 mL : 1 g 较为适宜。

2.3 正交试验

为了考察蒸煮温度、乙醇浓度、保温时间、乙酸添加量和液固比等影响因素之间的相互影响,优化酸催化乙醇法提取纤维素预处理工艺条件,根据单因素试验结果,对蒸煮温度、乙醇浓度、保温时间、乙酸添加量、液固比采用 5 因素 4 水平进行 $L_{16}(4^5)$ 正交试验。正交试验设计方案见表 1,正交试验结果见表 2。

从表 2 可以看出,温度因素极差最大,为 6.312,表明蒸煮温度的改变对试验指标影响最大,温度是要考虑的主要因素。最佳处理方案为 $A_4B_3C_1D_3E_3$,试验按照 $A_4B_3C_1D_3E_3$ 的

表 1 沙柳纤维素提取工艺正交试验因素与水平

水平	因素				
	A:温度 (℃)	B:时间 (min)	C:乙醇 浓度(%)	D:液固比 (mL:g)	E:乙酸 添加量(%)
1	180	35	45	8:1	0.5
2	190	45	50	9:1	1.0
3	198	55	55	10:1	1.3
4	206	65	60	11:1	1.8

表 2 沙柳纤维素提取工艺 L₁₆(4⁵) 正交试验设计及结果

试验号	A:温度 (℃)	B:时间 (min)	C:乙醇 浓度(%)	D:液固比 (mL:g)	E:乙酸添 加量(%)	粗纤维素 纯度(%)
1	180	35	45	8:1	0.5	57.24
2	180	45	50	9:1	1.0	58.22
3	180	55	55	10:1	1.3	60.07
4	180	65	60	11:1	1.8	59.25
5	190	35	50	10:1	1.8	62.57
6	190	45	45	11:1	1.3	63.37
7	190	55	60	8:1	1.0	62.19
8	190	65	55	9:1	0.5	60.91
9	198	35	55	11:1	1.0	62.98
10	198	45	60	10:1	0.5	63.58
11	198	55	45	9:1	1.8	64.48
12	198	65	50	8:1	1.3	63.09
13	206	35	60	9:1	1.3	65.01
14	206	45	55	8:1	1.8	64.61
15	206	55	50	11:1	0.5	64.19
16	206	65	45	10:1	1.0	66.22
k ₁	58.695	61.950	62.828	61.782	61.480	
k ₂	62.260	62.445	62.017	62.155	62.402	
k ₃	63.533	62.733	62.142	63.110	62.885	
k ₄	65.007	62.367	62.507	62.447	62.728	
R	6.312	0.783	0.811	1.328	1.405	

最佳因素处理沙柳原料,并在此优化条件下进行 3 次平行试验得到粗纤维素的纯度为 67.21% (表 3),结果高于单因素试验和正交试验中达到的最佳效果。因此,酸催化乙醇法提取纤维素预处理工艺最佳工艺条件为:蒸煮温度为 206℃、保温时间为 55 min、乙醇浓度 45%、液固比为 10 mL:1 g、乙酸添加量 1.3%。

表 3 验证试验结果

试验次数	粗纤维素纯度(%)
1	67.44
2	67.06
3	67.12
平均值	67.21

选择信度 $\alpha=0.05$,得到方差分析结果如表 4。根据表 2 极差可见,各因素对沙柳纤维素提取率的影响大小为蒸煮温

度>乙酸添加量>液固比>乙醇浓度>保温时间,温度因素影响最显著。

表 4 沙柳纤维素提取工艺 L₁₆(4⁵) 正交试验方差分析结果

方差来源	均差平方和	自由度	F 比	F 临界值	显著性
A	87.302	3	4.423	3.290	*
B	1.254	3	0.064	3.290	
C	1.617	3	0.082	3.290	
D	3.780	3	0.191	3.290	
E	4.745	3	0.240	3.290	
误差	98.70	15			

3 结论

从单因素试验和正交试验结果分析可以得出,沙柳酸催化乙醇法提取纤维素预处理工艺的最佳条件为蒸煮温度为 206℃、保温时间为 55 min、乙醇浓度 45%、液固比为 10 mL:1 g、乙酸添加量 1.3%。在此处理条件下,获得的纤维素粗品中纤维素的含量为 67.21%。

参考文献:

[1]何耀良,廖小新,黄科林,等. 微晶纤维素的研究进展[J]. 化工技术与开发,2010,39(1):12-16.

[2]张金明,张 军. 基于纤维素的先进功能材料[J]. 高分子学报,2010(12):1376-1398.

[3]安守芹. 北沙柳及几种柳树过氧化物酶同工酶遗传变异研究[J]. 内蒙古农业大学学报:自然科学版,1998,20(3):79-87.

[4]许 凤,Jones-Gwynn L L,孙润仓. 速生灌木沙柳的纤维形态及解剖结构研究[J]. 林产化学与工业,2006,26(1):91-94.

[5]肖春旺,周广胜. 不同浇水量对毛乌素沙地沙柳幼苗气体交换过程及其光化学效率的影响[J]. 植物生态学报,2001,25(4):444-450.

[6]薛 玉,杨桂花,陈嘉川,等. 沙柳特性及其综合利用[J]. 华东纸业,2011,42(4):57-64.

[7]许 凤,孙润仓,詹怀宇. 防沙治沙灌木生物资源的综合利用[J]. 造纸科学与技术,2004,23(1):17-20.

[8]徐永健,张美云. 自催化乙醇麦草浆纤维表面木素的化学法测定和脱除[J]. 中国造纸学报,2007,22(2):86-89.

[9]徐永健,张美云,李可成. 自催化乙醇法制浆最新研究进展[J]. 中国造纸,2006,25(11):45-48.

[10]张美云. 非木材纤维自催化乙醇法制浆工艺与机理的研究[D]. 天津:天津科技大学,2003:21-56.

[11]石淑兰,何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京:中国轻工业出版社,2003:22-73.

[12]冯利群,高晓霞,王喜明. 沙柳木材的纤维构造及其化学成分分析[J]. 内蒙古林学院学报:自然科学版,1996,18(1):38-42.

[13]Gilaranz M A,Oliet M,Rodriguez F,et al. Ethanol-water pulping: cooking variables optimization[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering,1998,76(4):253-260.