

沙柳醇解液化工艺研究

张秀芳,王克冰,闫晓霖,赵一斌,郭潇敏

内蒙古农业大学理学院,呼和浩特 010018

摘要 随着煤、石油、天然气等不可再生资源的逐渐消耗及环境问题的日益恶化,通过可再生生物质资源生产液体燃料和有机化学品的研究日益受到青睐。本研究以硫酸为催化剂,乙醇为溶剂,充分利用内蒙古丰富的生物质资源沙柳,对其进行醇解液化。考察溶剂浓度、反应温度、沙柳用量、催化剂用量等因素对液化率的影响,通过正交实验找出较优液化条件。当溶剂为无水乙醇、液料比(mL:g)为60:1、反应温度为170℃、硫酸浓度为0.06 mol/L、反应时间为2 h时,沙柳的液化效果最好,液化率达90.94%。

关键词 沙柳;醇解;液化

中图分类号 TQ914.2

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.31.003

Alcoholysis of *Salix Psammophila* Liquefaction

ZHANG Xiufang, WANG Keping, YAN Xiaolin, ZHAO Yibin, GUO Xiaomin

College of Science, Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China

Abstract With the gradual exhaustion of coal, oil, natural gas and other non-renewable resources and the worsening environment, the production of liquid fuels and organic chemicals through renewable biomass resources becomes more and more an important issue. In this study, with the ethanol as solvent and the dilute sulfuric acid as catalyst, the *Salix psammophila*, an abundant biomass resource in Inner Mongolia is used as the raw material of the alcoholysis liquid, and the effects of the solvent concentration, the reaction temperature, the dosage of *Salix psammophila*, and the dosage of catalyst on the liquefaction rate are investigated. Through the orthogonal experiment, the best liquefaction conditions are found: The solvent is ethanol, the ratio of liquid and solid is 60:1, the reaction temperature is 170℃, the sulfuric acid concentration is 0.06 mol/L, and the reaction time is 2 h. Under these conditions, the effect of liquefaction of *Salix psammophila* is the best and the liquefaction rate reaches 90.94%.

Keywords *Salix psammophila*; alcoholysis; liquefaction

能源问题历来是人们十分关注的热点和深入研究的课题。随着石油、煤、天然气等不可再生资源的日益消耗,利用可再生生物质资源生产燃料与化学品越来越受到人们的重视。生物质是一种可再生资源,具有数量巨大,价格低廉,可实现碳循环等优点^[1],它们的主要成分为纤维素、半纤维素和木质素,这些组分可以通过多种技术途径(液化、醇解等)转化成众多小分子化合物和高附加值化学品及燃料。反应产物主要包括多元醇、呋喃类化合物、有机酸及其酯类衍生物、短链烷烃等基础平台化合物。它们的大规模利用,将有

助于解决石化资源短缺及其应用带来的环境问题,对可持续发展具有重要战略意义^[2]。

沙柳,属杨柳科落叶丛生直立灌木或小乔木,是一种广泛生长在内蒙古和西北沙漠地区的植物,也是极少数可以生长在盐碱地的植物。沙柳不但产量高,且具有高能源价值,是一种理想的能源植物^[3]。沙柳的主要化学成分是纤维素(含量53%)、半纤维素(含量23%)和木质素(含量10%),含有大量的以羟基为代表的潜在活性基团,是较好的化工原材料。然而,沙柳中纤维素结晶度高达60%~70%,它以纤维状

收稿日期:2014-07-07;修回日期:2014-09-19

基金项目:内蒙古自治区高等学校科学研究项目(NJZY14102)

作者简介:张秀芳,副教授,研究方向为天然物质有效成分提取,电子邮箱:791364699@qq.com;王克冰(通信作者),教授,研究方向为生物质能源化工,

电子邮箱:wkb0803@163.com

引用格式:张秀芳,王克冰,闫晓霖,等.沙柳醇解液化工艺研究[J].科技导报,2014,32(31):37-40.

聚集排列,不具备流动性,且不溶于有机溶剂,因此影响生物资源利用。若将沙柳通过热化学作用,以硫酸为催化剂,乙醇为溶剂,通过液化反应,发挥纤维素的多羟基结构特点的优势,将固态大分子裂解成具有反应活性的液态小分子,如乙酰丙酸酯、多元醇等,可以达到最优化利用。

目前,沙柳主要用来做纤维板、刨花板,用途较为单一,如果能用沙柳作为生物质醇解液化制备具有反应活性的液态小分子,将改变沙柳用途单一的局面,赋予其新的经济活力,也将大大提高沙柳的附加值。内蒙古自治区具有丰富的沙柳资源,充分利用这一资源优势,开展对沙柳醇解液化工艺的研究,为利用生物质这一可再生资源获取液态燃料和化学品提供了新途径,对实现生物资源的高质化利用具有重要的理论意义和应用价值。本研究考查反应工艺条件,如原料配比、催化剂用量、溶剂用量、反应温度、反应时间等因素对沙柳液化率的影响,从而优化反应工艺条件。

1 材料与方法

1.1 材料和试剂

沙柳粉末(采自鄂尔多斯地区的沙柳,经高速粉碎机粉碎,过筛取40~50目的粉末备用),无水乙醇(分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司),浓硫酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 实验仪器

高压反应釜,BSA2245-CW型电子天平(Sartorius公司,德国),ZRD-A5210型电热恒温鼓风干燥箱(黄石市恒丰医疗器械有限公司),SHB-III型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司),RE52-4型旋转蒸发器(上海沪西分析仪器有限公司)。

1.3 实验方法

称取一定量的沙柳粉末,放入高压反应釜中,加入一定量的乙醇、硫酸试剂,密封,置于ZRD-A5210型电热恒温鼓风干燥箱中,在一定的温度下反应一段时间,反应结束后,将反应釜迅速置于冷水中冷却至室温,对反应釜中的产物进行过滤,将所得残渣烘干,称重,计算沙柳的液化率。液化率的计算公式为

$$\text{沙柳液化率} = \frac{M_{\text{沙柳}} - M_{\text{残渣}}}{M_{\text{沙柳}}} \times 100\%$$

式中, $M_{\text{沙柳}}$ 为称取沙柳的质量,g; $M_{\text{残渣}}$ 为反应结束剩余残渣的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 沙柳醇解液化单因素实验

2.1.1 液料比对液化率的影响

按表1中液料比(液为溶剂的体积,mL;料为沙柳的质量,g)依次称取沙柳粉末,分别放入1~6号反应釜中,移取30 mL无水乙醇和0.1 mL浓硫酸(硫酸浓度为0.06 mol/L)分

别放入反应釜中,搅拌均匀,拧紧密封反应釜,分别放入电热鼓风干燥箱中,在170℃的条件下,反应2 h。反应结束后,将反应釜迅速置于冷水中冷却至室温,过滤产物,滤渣放入电热鼓风干燥箱干燥后称量,计算沙柳的液化率。

表1 不同液料比下的沙柳液化率

Table 1 Salix liquefaction rate under the different ratios of liquid and solid

序号	液料比(mL:g)	沙柳质量/g	滤渣质量/g	液化率/%
1	120:1	0.25	0.0871	65.16
2	60:1	0.50	0.0453	90.94
3	40:1	0.75	0.1478	80.29
4	30:1	1.00	0.2228	77.72
5	24:1	1.25	0.4230	66.16
6	20:1	1.50	0.7493	50.05

从表1可以看出,在液料比为120:1~60:1范围内,沙柳液化率随液料比的减小而增大,到60:1时达到最大值,然后随着液料比减小而减小。说明沙柳中的纤维素解聚液化需在一定量的溶剂中进行,当液料比太小,溶剂用量过小,不利于沙柳中纤维素的解聚液化,液化不完全。液料比为60:1为最佳。

2.1.2 溶剂浓度对液化率的影响

称取每份0.5 g沙柳粉末,分别放入1~6号反应釜中,再分别依次移取5、10、15、20、25、30 mL无水乙醇放入反应釜中,加蒸馏水稀释至30 mL(溶剂乙醇浓度用体积分数表示)。移取每份0.1 mL浓硫酸分别放入上述反应釜中,搅拌均匀,拧紧密封反应釜,放入电热鼓风干燥箱中,在160℃的条件下加热反应2 h。反应结束后,将反应釜迅速置于冷水中冷却至室温,过滤产物,滤渣干燥后称量,计算沙柳的液化率。

从表2可以看出,随着乙醇浓度的增加,沙柳的液化率逐渐升高,当溶剂浓度为100%(即为无水乙醇)时液化率达到最大。这表明增加乙醇浓度有利于沙柳的液化。

表2 不同溶剂浓度下沙柳的液化率

Table 2 Liquefaction rate under different solvent concentrations

序号	无水乙醇/mL	水/mL	溶剂体积分数/%	滤渣质量/g	液化率/%
1	5	25	16.67	0.4072	18.56
2	10	20	33.33	0.3078	38.44
3	15	15	50.00	0.2264	54.72
4	20	10	66.67	0.1585	68.30
5	25	5	83.33	0.1288	74.24
6	30	0	100.00	0.1000	80.00

2.1.3 温度对沙柳液化率的影响

称取每份 0.5 g 沙柳粉末,分别放入 1~6 号反应釜中,移取 30 mL 无水乙醇和 0.1 mL 浓硫酸分别加入各反应釜中,搅拌均匀,拧紧密封反应釜,分别放入电热鼓风干燥箱中,分别在 150、160、170、180、190、200℃ 的条件下加热 2 h。反应结束后,将反应釜迅速置于冷水中冷却至室温,过滤产物,滤渣干燥后称量,计算沙柳的液化率。

从表 3 可以看出,在 150~170℃ 的温度范围内,沙柳的液化率随着温度的升高而增大,到 170℃ 时达到最大值,然后随着温度的升高而减小。这表明沙柳中的纤维素解聚液化,需要在一定温度下进行。但温度过高,有其他副反应,如溶剂乙醇的自身缩合脱水反应,反而不利于液化反应的进行,使液化率降低^[4,5]。

表 3 不同温度条件下沙柳的液化率

Table 3 Liquefaction rate under different temperatures

序号	反应温度/℃	滤渣质量/g	液化率/%
1	150	0.1706	65.88
2	160	0.1000	80.00
3	170	0.0453	90.94
4	180	0.0578	88.44
5	190	0.1207	75.87
6	200	0.1416	71.69

2.1.4 催化剂浓度对液化率的影响

称取每份 0.5 g 沙柳粉末于 1~6 号反应釜中,加入 30 mL 无水乙醇后,再分别加入 0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.00 mL 的浓硫酸作为催化剂,在 170℃ 下,放入电热鼓风干燥箱中反应 2 h,反应结束后,将反应釜迅速置于冷水中冷却至室温,过滤产物,滤渣放入电热鼓风干燥箱中烘干称取质量,计算液化率。

由表 4 可知,在无催化剂硫酸时,液化率只有 36.98%,加入硫酸后,可使沙柳的液化率显著增加,说明硫酸对沙柳醇解液化反应有催化作用^[6]。

表 4 催化剂浓度对沙柳液化率的影响

Table 4 Effect of concentration of catalyst on the liquefaction rate

序号	硫酸浓度/(mol·L ⁻¹)	残渣质量/g	液化率/%
1	0.03	0.1407	71.86
2	0.06	0.0453	90.94
3	0.12	0.0568	88.64
4	0.18	0.0845	83.10
5	0.24	0.1145	77.10
6	0.00	0.3151	36.98

当硫酸浓度在 0~0.06 mol/L 时,随着硫酸浓度的增加,液化率升高,硫酸浓度在 0.06 mol/L 时,液化率最高。当硫酸浓度高于 0.06 mol/L 时,随着硫酸浓度的升高,液化率降低。这表明沙柳在稀硫酸的催化作用下,液化率升高。这是因为纤维素在液化反应过程中存在纤维素醇解和降解产物的缩聚两种可逆反应,硫酸对 2 种反应均有催化作用,催化剂浓度低时,以纤维素的醇解为主,催化剂浓度过高,又会促进缩聚反应的发生,使液化率降低^[7-10]。

2.2 沙柳醇解液化正交试验

在单因素考察的基础上,对影响沙柳液化的液料比 A、反应温度 B、催化剂浓度 C、溶剂浓度 D 分别选 3 水平,利用 L₉(3⁴) 正交试验表进行了工艺条件的优化,结果见表 5 和表 6。

对表 6 的正交实验数据结果进行极差统计分析可得,在所选液料比、液化温度、催化剂浓度、溶剂浓度 4 个因素中,对沙柳液化率影响的大小顺序依次为液化温度>液料比>溶剂浓度>催化剂浓度;同时得出较优液化条件为:液料比(mL:g)为 60:1,液化温度为 170℃,催化剂浓度为 0.06 mol/L,溶剂为无水乙醇。在此条件下对沙柳液化进行了重复性实验,所得沙柳的液化率可达 90.94%。

表 5 正交试验因素水平

Table 5 Orthogonal factor level table

水平	A(mL:g)	B/℃	C/(mol·L ⁻¹)	D/%
1	120:1	150	0.03	70
2	60:1	170	0.06	80
3	40:1	190	0.30	100

表 6 正交试验结果

Table 6 The orthogonal experiment results

实验编号	A	B	C	D	沙柳液化率/%
1	1	1	1	1	41.75
2	1	2	2	2	63.87
3	1	3	3	3	64.91
4	2	1	2	3	68.93
5	2	2	3	1	80.55
6	2	3	1	2	76.84
7	3	1	3	2	45.48
8	3	2	1	3	71.85
9	3	3	2	1	69.37
K ₁	170.53	156.16	190.44	191.67	
K ₂	226.32	216.27	202.12	186.19	
K ₃	186.70	211.12	190.94	205.69	
k ₁	56.84	52.05	63.48	63.89	
k ₂	75.44	72.09	67.39	62.06	
k ₃	62.23	70.37	63.65	68.56	
R	18.60	20.04	3.91	6.50	

3 结论

研究表明,液料比、反应温度、催化剂浓度、溶剂的浓度等因素对沙柳的液化都有影响,通过正交试验在所选液料比、液化温度、催化剂浓度、溶剂浓度4个因素中,对沙柳液化率影响大小顺序依次为液化温度>料液比>溶剂浓度>催化剂浓度;同时得出较优液化条件为:液料比(mL:g)为60:1,液化温度为170℃,催化剂浓度为0.06 mol/L,溶剂为无水乙醇。在此条件下对沙柳液化进行了重复性实验,所得沙柳的液化率可达90.94%。

通过对沙柳液化的研究,可以对下一步醇解制备平台化合物乙酰丙酸酯提供重要指导作用。

参考文献(References)

- [1] 赵耿, 林鹿, 孙勇. 生物质制备乙酰丙酸酯研究进展[J]. 林产业化学与工业, 2011, 31(6): 107-111.
Zhao Geng, Lin Lu, Sun Yong. Progress in production of alkyl levulinates from biomass[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2011, 31(6): 107-111.
- [2] 彭林才, 林鹿, 李辉. 生物质转化合成新能源化学品乙酰丙酸酯[J]. 化学进展, 2012, 24(5): 802-803, 805-808.
Peng Lincai, Lin Lu, Li Hui. Conversion of biomass into levulinate esters as novel energy Chemicals[J]. Progress in Chemistry, 2012, 24(5): 802-803, 805-808.
- [3] 李月, 王喜明. 沙柳、柠条、杨木纤维素酸水解制取葡萄糖的研究[J]. 内蒙古农业大学学报: 自然科学版, 2009, 30(3): 160.
Li Yue, Wang Ximing. Study on preparation of glucose by acidic hydrolysis of cellulose from Salix, Caragana and Poplar[J]. Journal of Inner Mongolia Agricultural University: Nature Science Edition, 2009,

- 30(3): 160.
- [4] 张挺, 常春. 生物质制备乙酰丙酸酯类转化路径的研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(6): 1224-1230.
Zhang Ting, Chang Chun. Advances in the route of levulinic acid esters from biomass[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, 31(6): 1224-1230.
- [5] 张秀芳, 刘晓丹, 贺文英, 等. 花生壳液化降解制备多元醇工艺条件的研究[J]. 内蒙古农业大学学报: 自然科学版, 2012, 33(5/6): 257-260.
Zhang Xiufang, Liu Xiaodan, He Wenying et al. Studies on the processing conditions for preparation of polyol from peanut shell liquefaction degradation[J]. Journal of Inner Mongolia Agricultural University: Nature Science Edition, 2012, 33(5/6): 257-260.
- [6] 张秀芳, 张国军, 王克冰. 硅钨酸催化花生壳水解制备乙酰丙酸的研究[J]. 内蒙古农业大学学报: 自然科学版, 2013, 34(1): 155-158.
Zhang Xiufang, Zhang Guojun, Wang Keping. Studies on preparation of levulinic acid from peanut shell hydrolysis by silicotungstic acid catalyst [J]. Journal of Inner Mongolia Agricultural University: Nature Science Edition, 2013, 34(1): 155-158.
- [7] Binder J B, Raines R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(5): 1979-1985.
- [8] Atsumi S, Hanai T, Liao J C. Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels[J]. Nature, 2008, 451(7174): 86-89.
- [9] Huber G W, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering[J]. Chemical Reviews, 2006, 106(9): 4044-4098.
- [10] Corma A, Iborra S, Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(6): 2411-2502.

(编辑 田恬)

·学术动态·



中国科学技术协会

中国科协第47期“科学家与媒体面对面”聚焦“罕见病”

根据世界卫生组织(WHO)的定义,罕见病为患病人数占总人口的0.065%~0.1%的疾病。目前全球已确认的罕见病有5000~6000种,约占人类疾病的10%。罕见疾病的发生几率很低,目前所能获得的研究资源非常有限,大量罕见病的药物几乎是空白,临床治疗困难重重,已成为一个不容忽视的社会问题。

2014年9月18日,中国科协召开第47期“科学家与媒体面对面”活动,邀请中华医学会医学遗传学会前副主任委员黄尚志、中国医学科学院特聘教授张宏冰、北京大学医学部医学遗传学系副主任黄昱、中国罕见病发展中心(CORD)主任黄如方为新闻媒体解读罕见病及其相关医疗、政策、社会问题,以激发社会公众对罕见病的关注,推动罕见病相关政策出台,促进中国罕见病医疗事业的发展。

在线直播见中国科协网 <http://210.14.113.38:9080/asop/login.asop?titleId=395>。