

乙酸/磷酸体系水解杨木屑制备糠醛的研究

项东升^{1,2}, 朱 驯^{1,3}, 曾 韬²

(1. 盐城纺织职业技术学院化学工程系, 江苏 盐城 224005; 2. 南京林业大学国家林业局林产化学加工重点开放性实验室, 江苏 南京 210037; 3. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:以杨木屑为原料,用乙酸/磷酸体系水解制备糠醛。最佳工艺参数为乙酸/磷酸/水体积比3:8:100、液固质量比10、反应时间2 h、温度160℃,糠醛收率7.6%以上。与传统工艺相比,此法避免了强酸对设备的腐蚀、减少了蒸汽用量、提高了糠醛收率,且易于综合利用废液和醛渣。

关键词:乙酸/磷酸/水体系;杨木屑;糠醛;水解

中图分类号:X72

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)06-0063-02

Furfural synthesis from poplar wood by hydrolysis in acetic/phosphoric acids system

XIANG Dong-sheng^{1,2}, ZHU Xun^{1,3}, ZENG Tao²

(1. Department of Chemical Engineering, Yancheng Textile Vocational Technology College, Yancheng 224005, China; 2. Key and Open Laboratory on Forest Chemical Process, SFA, College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 3. Department of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: The technique of producing furfural from poplar wood by hydrolysis in acetic acid/phosphoric acids system is studied. The optimal conditions are as follows: the volume ratio of acetic acid, phosphoric acid, and water is 3:8:100, with liquid/solid ratio of 10, 3 hours of hydrolytic time and 160℃ as the temperature. Under above conditions the yield of furfural can be higher than 7.6%. This method can avoid the corruption caused by strong acids, reduce the steam use, improve the yield of furfural, and make the residue and residual liquid utilized more easily, compared with the traditional processes.

Key words: acetic/phosphoric acids and water system; poplar wood; furfural; hydrolysis

糠醛是一种重要的绿色平台化合物,广泛用于石油炼制、石油化工、医药、食品及合成橡胶、合成树脂等行业。到目前为止工业上糠醛只能由农林废料中的植物纤维水解制得,不能化学合成,利用可再生的农林废物生产高附加值的糠醛,并发展其下游化工产品受到越来越多的重视^[1-4]。江苏省有大量的速生丰产杨树资源,用化学水解技术从杨木屑中制备糠醛是实现资源综合利用的有效途径^[5-6]。以乙酸/磷酸/水体系在高压反应釜中水解杨木屑制备糠醛,糠醛收率7.6%以上,在除玉米芯为原料的其他农林作物中具有较高的收率^[7-9]。本工艺与常用的硫酸、盐酸水解工艺相比,减小了强酸对设备的腐蚀,减少了蒸汽用量,提高了糠醛收率,且易于综合利用废液和醛渣^[10-13]。本工艺方法之前尚未见文献报道。

1 实验部分

1.1 主要实验材料与仪器

杨木屑取自泗阳新缘林木业有限公司,将原料

置于105℃条件下烘烤4 h,粉碎至粒径为0.9~1.0 mm备用。硫酸、盐酸、乙酸、磷酸、1,2-二氯乙烷,均为分析纯。

2LGS-2型反应釜,烟台科立自控设备研究所;GC-14B气相色谱仪,日本岛津公司。FT-IR-360傅里叶变换红外光谱仪,美国尼高力公司。

1.2 实验装置

1.2.1 杨木屑常压水解制备糠醛^[10]

称取一定质量的杨木屑,置于玻璃盆中,以一定浓度的液体质子酸和一定质量的助催化剂,充分搅拌均匀,浸泡12 h后装入二口烧瓶中,瓶颈部分用未混酸的原料填充,起分离作用,装好冷凝管和分水器。接通电热套电源加热,控制电热套温度(160±2)℃,使蒸煮水解反应、蒸馏过程同时进行,醛/水混合物经冷凝冷却后,糠醛沉降,水回流入反应器继续水解反应。反应时间约达6 h未见糠醛流出时,停止水解反应。

收稿日期:2010-03-07

基金项目:江苏省林业三项工程项目(LYSX200705)

作者简介:项东升(1968-),男,硕士生,副教授,主要研究方向为林产化工,yexds@163.com;曾韬(1952-),男,大学,教授,博士生导师,主要从事林产化工研究,zengtiao@njfu.com.cn。

1.2.2 杨木屑高压反应釜水解制备糠醛

实验前检查高压反应釜的气密性,确定无泄漏。加入用一定量的乙酸/磷酸/水的复配液与50 g 杨木屑混和均匀。将釜盖按要求对称上紧,开冷凝水,设定好反应温度后开始升温,同时磁力搅拌(100 r/min)。温度达到设定值后再通过调节气相采出阀控制糠醛的采出速度,反应温度和催化剂用量不同糠醛水蒸气的蒸出速度也有所不同。通过测定不同时刻接收液中糠醛的含量推测反应进程,以调节阀门的开度。

当蒸出的接收液总量达到投液量85%以上,并且经测定即时接收液中糠醛的质量分数小于0.5%时,可认为反应完全。降温停搅,降到100℃以下时再关闭冷凝水。将接收液分离,进行糠醛分析。

1.3 糠醛的分析^[14]

原料戊聚糖含量按GB/T 745—2003进行测定。静置糠醛馏出液分离油相后,将水相在分液漏斗中用1,2-二氯乙烷溶剂分3次萃取,回收溶剂,合并糠醛称重,供物料衡算之用。

2 结果与讨论

2.1 杨木屑常压水解制备糠醛催化剂的筛选

按常压水解法分别用8% (质量分数,下同) 硫酸、8% 盐酸、8% 磷酸、8% 乙酸和乙酸/磷酸/水体积比3:8:100此5种催化剂,液固质量比为3,电热套温度(160±2)℃进行实验,结果见表1。可见乙酸/磷酸/水催化效果最好,糠醛收率最高,这可能是杨木屑组织结构较为致密,乙酸的渗透扩散性好,有利于戊聚糖水解为木糖,而磷酸对木糖脱水环化生成糠醛效果好的缘故。

表1 5种催化剂对收率的影响

催化剂	8% 硫酸	8% 盐酸	8% 磷酸	8% 乙酸	乙酸/磷酸/水
糠醛收率/%	4.53	4.82	3.16	3.48	5.94

2.2 杨木屑高压反应釜水解制备糠醛的工艺条件

为提高水解制备糠醛的收率,对主要影响因素乙酸/磷酸/水体系体积比、液固质量比、水解时间、水解温度等对糠醛收率的影响,确定高压反应釜水解制备糠醛条件的最佳工艺条件(每次杨木屑投料均为50 g)。单因素实验时固定相应其他条件。

采用乙酸/磷酸/水体系的不同体积比,糠醛收率见表2。乙酸/磷酸/水体系不同的体积比对收率有明显影响,适当的体积比有利于戊聚糖水解、脱水环化生成糠醛。乙酸/磷酸/水体积比以3:8:100

为宜。

表2 乙酸/磷酸/水体系体积比对收率的影响

乙酸/磷酸/水体积比	1:10:100	2:9:100	3:8:100
糠醛收率/%	2.21	4.85	7.62
乙酸/磷酸/水体积比	4:7:100	5:6:100	6:5:100
糠醛收率/%	6.82	5.12	4.92

以不同液固质量比进行实验糠醛收率见表3。随着液固质量比的增加糠醛得率也不断地增加。这可能是由于混酸体系水分含量增加后,一方面使干燥的杨木屑能充分被混酸液渗透膨胀,利于戊聚糖水解,另一方面膨胀的细胞壁也有利于糠醛逸出。但液固质量比大于10以后,糠醛得率却有下降,这是由于糠醛馏出液中水分含量增加的缘故,同时液固质量比增大也意味着能耗增加、废液量增多。所以液固质量比最好控制在10。

表3 液固质量比对收率的影响

液固质量比	4:1	6:1	8:1	10:1	12:1	14:1
糠醛收率/%	3.21	5.85	6.63	7.63	7.06	6.64

不同反应时间时糠醛收率见表4。0.5~2.0 h间糠醛得率逐渐提高,在2.0 h时糠醛收率达到最高,之后随着反应时间的增加糠醛得率逐渐下降。过长的反应时间可能导致糠醛在酸性条件下发生聚合等副反应。反应时间为2.0 h为宜。

表4 反应时间对收率的影响

反应时间/h	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
糠醛的收率/%	1.98	3.65	5.83	7.60	5.26	4.54

反应温度为130~180℃,糠醛收率见表5。反应温度在130~160℃时,糠醛收率逐渐提高,反应温度在160℃时糠醛收率达到最高,之后随着反应温度的提高糠醛收率逐渐下降。在生成糠醛的过程中有2个主要反应:戊聚糖的水解和戊糖脱水环化,其中戊糖脱水环化起控制作用,为吸热反应,提高温度有利于反应正向进行。但过高的温度会导致糠醛的自聚合和原料炭化结焦。反应温度设置在160℃时糠醛收率较为理想。

表5 反应温度对收率的影响

反应温度/℃	130	140	150	160	170	180
糠醛收率/%	4.98	5.65	6.83	7.61	6.78	5.94

(下转第66页)

得到凝胶电解质染料敏化太阳能电池。

1.4 性能表征

分别测试计算凝胶电解质的持液率、聚合物溶解时间、凝胶电解质凝胶化时间。采用 TH2512B 型智能直流低电阻测试仪(常州市同惠电子有限公司)测量凝胶电解质的电阻,计算凝胶电解质的电导率。采用 XJCM-8S 型太阳电池测试仪(西安交通大学太阳能研究所)在 100 mW/cm^2 AM1.5 光照下测量太阳能电池的光电性能。用循环伏安法 DF-2002 电化学分析系统工作站(郑州杜甫仪器厂)测量凝胶电解质电化学稳定性。

2 结果与讨论

2.1 AN 含量对凝胶电解质及电池光电性能的影响

2.1.1 AN 含量对凝胶电解质的影响

选用不同 AN 含量的聚合物,在凝胶电解质前驱体中,其用量与交联剂、液体电解质用量一定,且聚合物凝胶电解质中 4-VP 与交联剂完全交联,考察了聚合物中 AN 含量对凝胶电解质性能的影响,结果见表 1。随着共聚物中 AN 含量的增加,聚合物在液体电解质中溶解性增加,但凝胶电解质凝胶化时间延长。当共聚物中 AN 质量分数为 25% 时(相

对于聚合物质量),凝胶电解质的持液率与电导率最佳,分别达到 94.68% 和 $0.67 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。这表明聚合体系中 AN 直接影响聚合物在液体电解质中的溶解性和凝胶电解质的持液能力。AN 的强极性氰基官能团与液体电解质中乙腈溶剂的溶度参数和极性分数相近,并能与液体电解质中乙二醇溶剂形成氢键,使聚合物在液体电解质中易溶;同时 AN 使凝胶体系持有大量的液体电解质,保证了有足够的氧化还原对 I^-/I_3^- 在凝胶体系中进行离子迁移,从而提高凝胶电解质的电导率^[5-7]。

表 1 聚合物中 AN 含量对凝胶电解质性能的影响

电解质	AN 质量 分数/%	电导率/ $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	持液率/ %	凝胶化时 间/min	聚合物溶 解时间/h
GelA ₁	15	0.56	91.45	14	20
GelB ₁	20	0.63	93.98	16	6
GelC ₁	25	0.67	94.68	19	5
GelD ₁	30	0.62	92.97	35	3

2.1.2 凝胶电解质 DSSCs 的光电性能

表 2 是纯液体电解质与凝胶电解质组装 DSSCs 的光电性能指标。凝胶电解质 DSSCs 的光电性能均低于纯液体电解质 DSSCs 的各项指标。凝胶电解质持有液体电解质越少,导致凝胶体系中没有

(上接第 64 页)

3 结语

通过实验可以得出结论:杨木屑水解制备糠醛的最佳工艺参数:乙酸/磷酸/水体积比 3:8:100,液固质量比为 10,反应时间为 2 h,温度为 160°C ,糠醛收率 7.6% 以上。以乙酸/磷酸/水体系在高压反应釜中水解杨木屑制备糠醛,与传统工艺相比,能避免强酸对设备的腐蚀、减少蒸汽用量、提高糠醛收率,且易于综合利用废液和醛渣,具有工业价值和市场前景。

参考文献

- [1] 贺近恪,李启基.林产化学工业全书[M].第2卷.北京:中国林业出版社,2001:890-892.
- [2] 安鑫南.林产化学工艺学[M].北京:中国林业出版社,2002:498-500.
- [3] 王东.糠醛产业现状及其衍生物的生产应用[J].化工中间体,2003(21):16-18.
- [4] Zeitsch K J. The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By-Products[M]. Elsevier,2000.

- [5] 沈文星,金刚.江苏杨树产业发展对策研究(3)[J].林业经济问题,2002,22(2):73-76.
- [6] 王美一,贺文静,王师丹.人工林杨木木材研究发展的现状及前景[J].中国科技信息,2009(4):91-92.
- [7] 马军强,冯贵颖.稻壳制备糠醛的研究[J].安徽农业科学,2007,35(16):4738-4739.
- [8] 余锡孟,俞力家,龚彦文,等.花生壳常压水解制糠醛工艺研究[J].化学工程师,2009(7):13-15.
- [9] 申烨华,秦振平,李聪,等.利用扁桃壳制备糠醛和活性炭的研究[J].食品科学,2006,27(10):307-310.
- [10] 项东升,王军,张馨,等.杨木加工剩余物化学水解制备糠醛的研究[J].林业科技开发,2009,23(6):82-84.
- [11] Gravitis J, Vedemikov N, Zandersons J, et al. Furfural and levoglucosan production from deciduous wood and agricultural wastes [C]//Bozell J J. ACS Symposium Series United Nations University Institute of Advanced Studies. Tokyo, 2001.
- [12] 刘天成,卫民,蒋剑春.杨木屑硫酸水解的研究[J].纤维素科学与技术,2009,17(2):46-49.
- [13] 贾金莲,尤红星,沈伯荣.磷酸-催化剂法生产活性炭的工艺研究[J].林产化学与工业,2001,21(1):61-64.
- [14] 刘源,金玲,刘俊峰.1,2-二氯乙烷萃取分离糠醛工艺研究[J].湘潭师范学院学报:自然科学版,2008,30(1):24-26. ■