

固体酸水解玉米秸秆制备糠醛的研究



YU Xian-chun

余先纯¹, 李湘芬³, 易雪静¹, 龚铮午²

(1. 岳阳职业技术学院基础部, 湖南 岳阳 414000; 2. 中南林业科技大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410004; 3. 南华大学教务科, 湖南 衡阳 421002)

摘 要: 为了减少使用液体酸制备糠醛时对环境的影响,以玉米秸秆为原料,以 SO_4^{2-} - TiO_2 /黏土固体酸为催化剂制备糠醛。对水解温度、时间和固体酸用量等主要影响因素进行了分析,采用响应面法对制备工艺进行了优化,并建立了二次回归模型。当玉米秸秆的粒度为 0.45 mm、固液比 1:10 (g:mL)、水解温度为 158 ℃,水解时间为 3.8 h,固体酸用量为 6.2%,糠醛的得率为 60.95%。

关键词: 糠醛;固体酸;玉米秸秆;响应面优化

中图分类号:TQ353;O 532.23

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2011)03-0071-04

Hydrolysis of Corn Stalks for the Production of Furfural Using Solid Acid as Catalyst

YU Xian-chun¹, LI Xiang-su³, YI Xue-jing¹, GONG Zheng-wu²

(1. Basis Department, Yue Yang Vocational & Technical College, Yueyang 414000, China; 2. College of Material and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China; 3. Academic administration, University of South China, Hengyang 421002, China)

Abstract: The purpose of this study is to reduce the environmental influence of furfural preparation by conventional liquid acid catalysis. Hydrolysis of corn stalks for the production of furfural was carried out using SO_4^{2-} - TiO_2 /clay solid acid as catalyst. The main factors influencing the reaction, such as hydrolysis temperature, reaction time and the amount of solid acid were analyzed. They were optimized by response surface methodology (RSM) in order to set up a quadratic regression model. The optimum experimental conditions were as follows: particle size 0.45 mm, solid-liquid ratio 1:10, hydrolysis temperature 158 ℃, reaction time 3.8 h, and catalyst amount 6.2%, the yield of furfural was 60.95%.

Key words: furfural; solid acid; corn stalk; response surface methodology

糠醛又名呋喃甲醛,是一种重要的杂环类有机化合物,可以通过加氢、氧化脱氢、酯化、卤化、聚合、水解以及其它化学反应,用于合成许多有机化合物和新型高分子材料^[1-2]。目前常用生物质材料在酸性条件下水解生成戊糖(如木糖),然后将生成的戊糖经酸催化脱水生成糠醛^[3-4]。由于无机酸难以分离,不仅影响了产品质量和环境,还增加了生产成本。固体酸是近年发展起来的新型酸催化剂,具有易于与液体分离的特点,在很多实验中可代替无机酸。而响应曲面(RSM)实验设计方法则是采用多元二次回归方法作为函数估计的工具,研究因子与响应值之间、因子与因子之间的相互关系,能以最经济的方式、用很少的时间对实验进行全面的实验^[5]。本研究以农业废弃物——玉米秸秆为试验材料,选择糠醛为目标产物,以 SO_4^{2-} - TiO_2 /黏土固体酸为催化剂,以糠醛得率为考察指标,采用 RSM 试验设计方法,并建立相关的工艺模型以优化水解工艺。

1 材料与方法

1.1 原料与设备

玉米秸秆,2009 年秋天采自湖南农村,自然风干。

收稿日期:2010-10-18

基金项目:湖南省教育厅科技项目(08D124)

作者简介:余先纯(1969-),女,湖南岳阳人,副教授,硕士,主要研究方向为生物质材料与高分子材料;E-mail:sdlyxc@163.com。

主要设备有高效液相色谱仪, Waters Corp. 美国; 直径为 $\phi 40$ mm、容积为 500 mL 的不锈钢反应釜。

1.2 试验设计

采用 Box-Behnken 设计方法^[6], 可得到拟合二次多元回归方程, 方程模型如下:

$$Y = B_0 + \sum_{i=1}^n B_i X_i + \sum_{i=1, j=1}^n B_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

根据参考文献[7~8]以及探索性实验, 以水解温度(X_1)、水解时间(X_2)、固体酸用量(X_3) 3 个因子为自变量, 设计如表 1 所示的 3 因素 3 水平的响应面实验组合, 可得到二次多元回归方程:

$$Y = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2 + B_3 X_3 + B_{12} X_1 X_2 + B_{13} X_1 X_3 + B_{23} X_2 X_3 + B_{11} X_1^2 + B_{22} X_2^2 + B_{33} X_3^2 \quad (2)$$

式中: B_0 —常数项; B_1 、 B_2 、 B_3 —分别为线性系数; B_{12} 、 B_{13} 、 B_{23} —交互项系数; B_{11} 、 B_{22} 、 B_{33} —二次项系数。

表 1 响应面试验设计中的水平和编码

Table 1 Level and code of variables for RSM design

变量 variable item	编码 code	编码水平 encoding level	
		-1	1
水解温度 hydrolysis temperature/°C	A	150	180
水解时间 hydrolysis time/h	B	3	5
固体酸用量 amount of solid acid/%	C	4.0	8.0

1.3 实验方法

将粉碎至 0.45 mm 的玉米秸秆干燥至质量恒定, 称取 20 g 投入反应釜中, 以固液比 1:10 (g: mL) 加入蒸馏水, 同时加入一定量的固体酸, 按照 Box-Behnken 实验的要求(采用油浴加热)进行水解实验。

1.4 检测

采用高效液相色谱仪进行检测: 1525 型二元梯度泵; 色谱测定条件为: 色谱柱为 Symmetry 5 μ m C18 (3.9 mm \times 150 mm) 柱, 柱温为室温, 流动相 V(甲醇): V(水) 70: 30, 流速 1.0 mL/min, 待测样品经 0.45 μ m 滤膜过滤, 仪器稳定平衡后进样 10 μ L。

糠醛的得率按照式(3)计算:

$$X = m_1 / m_2 \times 100 \% \quad (3)$$

式中: X —糠醛得率, %; m_1 —糠醛实际质量, g; m_2 —糠醛理论计算值, g。

2 结果与分析

2.1 实验结果

根据响应面试验设计要求进行试验, 17 次试验结果见表 2, 其中中心点 5 个重复。

表 2 RSM 试验设计与结果

Table 2 RSM design and experimental results

试验号 No.	水解温度/°C hydrolysis temperature	水解时间/h hydrolysis time	固体酸用量/% amount of solid acid	糠醛得率/% yield of furfural
1	-1	-1	0	50.37
2	1	-1	0	37.30
3	-1	1	0	54.07
4	1	1	0	34.78
5	-1	0	-1	55.19
6	1	0	-1	31.03
7	-1	0	1	55.81
8	1	0	1	39.87
9	0	-1	-1	52.19
10	0	1	-1	41.21
11	0	-1	1	51.43
12	0	1	1	55.78
13	0	0	0	56.54
14	0	0	0	60.13
15	0	0	0	60.58
16	0	0	0	58.89
17	0	0	0	58.75

2.2 二次多元回归分析

利用 Design Expert 7.0 软件对表 2 中试验数据进行回归分析,得多元二次回归方程为:

$$Y = 58.98 - 9.06X_1 - 0.68X_2 + 2.91X_3 - 1.56X_1X_2 + 2.05X_1X_3 + 3.83X_2X_3 - 9.76X_1^2 - 5.09X_2^2 - 3.74X_3^2 \quad (4)$$

对该模型进行方差分析,结果见表 3

表 3 回归模型方差分析

Table 3 Analysis of variance for regression model

来源 source	平方和 sum of squares	均方 mean squares	F 值 F value	P 值 P value	显著性 significance
模型 model	1434.96	159.44	40.77	<0.0001	**
X_1	656.31	656.31	167.82	<0.0001	**
X_2	3.71	3.71	0.95	0.3623	
X_3	67.69	67.69	17.31	0.0042	*
X_1X_2	9.67	9.67	2.47	0.1598	
X_1X_3	16.89	16.89	4.32	0.0763	
X_2X_3	58.75	58.75	15.02	0.0061	*
X_1^2	401.31	401.31	102.62	<0.0001	**
X_2^2	108.88	108.88	27.84	0.0012	*
X_3^2	58.90	58.90	15.06	0.0060	*
残差 residual	27.38	3.91			
失拟项 lack of fit	17.48	5.83	2.35	0.2132	
纯误差 pure error	9.90	2.47			

表 3 中模型的 P 值 <0.0001 , 表明模型极显著; 失拟不显著, 说明模型能够预测不同变量对糠醛得率的影响; 交互 X_2X_3 项显著, 可见水解温度和固体酸用量的交互作用对糠醛的得率影响明显, 而二次项的系数均为负值, 说明糠醛的得率有最大值。相关系数 $R^2 = 0.9813$; 校正决定系数 $Adj R^2 = 0.9572$ 。

根据显著性分析, 方程 (4) 可简化为:

$$Y = 58.98 - 9.06X_1 + 2.91X_3 + 3.83X_2X_3 - 9.76X_1^2 - 5.09X_2^2 - 3.74X_3^2 \quad (5)$$

由方程 (5) 可知, 在二次项系数中 X_1 的最大, X_3 的最小, 表明在本实验条件下, 对于水解温度、水解时间和固体酸用量 3 个因素, 水解温度的影响最大, 时间次之, 固体酸用量的影响最小。

模型的响应面如图 1 所示, 从图 1 中可以发现: 随着水解温度的提高和水解时间的延长, 糠醛的得率逐步增加, 在 160°C 和 4 h 附近时达到最大, 随后降低。这是因为提高水解温度和延长水解时间, 能增加反应体系的活性, 有利于玉米秸秆的水解, 但过高的温度和较长的水解时间又会加快糠醛的氧化分解速度^[9], 因此, 较高的温度和较长的水解时间均会使糠醛的得率降低。同样的, 增加固体酸的用量能够提高玉米秸秆的水解速度和糠醛的得率, 而较高的固体酸用量又使反应体系中的副产物增加^[10-11], 从而抑制糠醛的生成, 因此, 只有在适当的温度、时间和固体酸用量的情况下才能获得较高的得率。

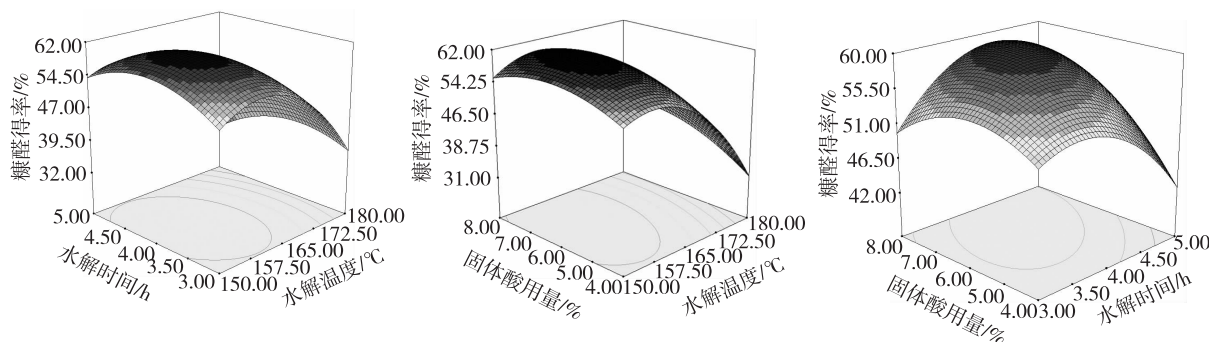


图 1 模型的响应面和等高线

Fig. 1 Response surface and contour lines of model

模型的预测值与实际值如图2所示。图2显示,各个预测值点分布均匀,趋势线呈一直线,说明该模型能够很好地预测糠醛的得率。

2.3 工艺优化与验证

应用多元回归模型对影响糠醛得率的参数进行优化分析,得到较优化的工艺条件为:水解温度 158 °C,水解时间为 3.8 h,固体酸用量为 6.2%,糠醛的得率为 60.95%。以 158 °C 为水解温度,3.8 h 为水解时间,固体酸用量为 6.2%,在此条件下进行 3 次验证性实验,3 次实验结果的平均值为 60.32%,与预测值接近,进一步表明所建立的多元回归模型对实验结果具有较好的预测性。

由于 SO_4^{2-} - TiO_2 /黏土固体酸为固体催化剂,在水解完成后能够很方便的与反应液分离,易于回收再利用,极大减少了分离费用和催化剂的用量,因此可有效降低生产成本。

3 结论

以 SO_4^{2-} - TiO_2 /黏土固体酸为催化剂水解玉米秸秆制备糠醛,采用 RSM 方法进行实验设计与分析,所建立的模型可靠,其优化的水解工艺条件为:当玉米秸秆的粒度为 0.45 mm,固液比 1:10 (g:mL),水解温度 158 °C,水解时间为 3.8 h,固体酸用量为 6.2%,在此条件下糠醛的得率为 60.95%。

参考文献:

- [1] 李凭力,肖文平,常贺英,等. 糠醛生产工艺的发展[J]. 林产工业,2006,33(2):13-16.
- [2] 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.
- [3] MAMMAN A S, LEE J M, KIM Y C, et al. Furfural. Hemicellulose/xylose-derived biochemical[J]. Biofuels Bioprod Bioref,2008,2(5):438-454.
- [4] 刘保健,黄宁选,李文清. 糠醛和呋喃的生产、合成进展[J]. 化工时刊,2007,21(2):66-69.
- [5] 朱洪梅,赵猛. 响应面法优化沙棘色素提取及抗氧化性研究[J]. 林产化学与工业,2010,30(4):78-84.
- [6] 张君涛,孙超,魏小玲,等. 响应面法优化季戊四醇三烯丙基醚合成[J]. 化学工业与工程,2010,27(1):21-25.
- [7] LARISSA C, VICTOR T O S, GEORGE J M R, et al. Dilute-acid hydrolysis of sugarcane bagasse at varying conditions[J]. Appl Biochem Biotechnol,2002,98/99/100:49-58.
- [8] 乔小青,陈洪章,马润宇. 汽爆玉米秸秆水提液制备糠醛的研究[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2009,36(增刊):87-90.
- [9] 胡会超,詹怀宇,罗小林,等. 竹子热水预抽提过程中糠醛和羟甲基糠醛生成规律的研究[J]. 造纸科学与技术,2010,29(1):6-11.
- [10] 高礼芳,徐红彬,张懿,等. 高温稀酸催化玉米芯水解生产糠醛工艺优化[J]. 过程工程学报,2010,10(2):292-297.
- [11] 江滔,路鹏,李国学. 玉米秸秆稀酸水解时糠醛形成原因及影响因素[J]. 农业工程学报,2009,25(7):185-189.

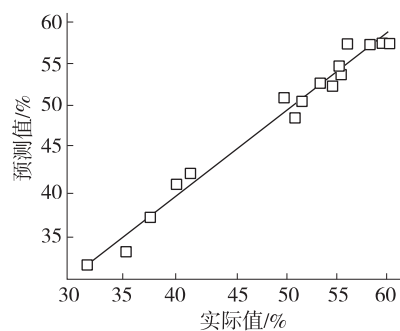


图2 实际值和预测值

Fig. 2 Actual values vs. predicted values for furfural yields