

工艺因素对木质纤维素苯酚液化残渣率的影响

袁澄, 马晓军

(天津科技大学, 天津 300222)

摘要: 为提高木质包装废弃物的利用率和附加值, 拓宽木质资源的应用途径, 研究了液固比(苯酚/纤维素)、催化剂含量、液化温度及反应时间对木质纤维素液化产物的影响。结果表明: 随着液化温度的升高, 木质纤维素液化物的残渣率先下降后增大, 160 °C 时残渣率达到最低; 随着催化剂含量的提高, 木质纤维素液化的残渣率呈下降趋势, 当催化剂含量低于 6% 时, 残渣率下降较明显; 液固比(苯酚/纤维素)小于 5 : 1 时, 木质纤维素液化的残渣率下降较明显; 反应时间的增加对木质纤维素液化的残渣率的贡献率逐渐降低。

关键词: 纤维素液化; 苯酚; 残渣率; 影响因素

中图分类号: TB484. 2; TB487 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2012)13-0045-03

Effects of Process Factors on Residue Rate of Liquefied Cellulose in Phenol

YUAN Cheng, MA Xiao-jun

(Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300222, China)

Abstract: In order to improve the utilization rate and added value of wood packaging waste and broaden the application field of wood resources, the influence of liquid-solid ratio, catalyst content, liquefaction temperature, and reaction time on lignocelluloses liquefaction product was studied. The result showed that with the raise of liquefaction temperature, the residual rate raises first and then drops with minimum value at 160 °C; along with the catalyst content's raise, the rate of liquefaction of cellulosic residues is on the decline, which is more evident when the catalyst content drops below 6%; when the liquid solid ratio is less than 5 : 1, the residual rate decreases obviously; the contribution of increasing reaction time to the residual rate reduces gradually.

Key words: cellulose liquefaction; phenol; residual rate; influencing factor

目前,我国 70% 的产品包装物在使用一次后即成为废弃物,除了玻璃瓶和塑料周转箱的回收情况较好外,其他种类的包装废弃物回收情况并不乐观^[1]。包装废弃物按其成分主要可分为纸制品、塑料、玻璃、金属和木材等。主要以填埋、回收再利用、循环使用、生物降解和焚烧 5 种方式进行处理^[2]。其中大量的木质资源虽然来源丰富、可再生,但往往只能通过焚烧功能来实现回收,这大大降低了木质资源的利用率。生物质液化技术的出现为大量木质包装废弃物的利用提供了新的应用途径。生物质液化技术是采用物理、热化学和生物转化等方法,将木质资源转化为具有一定反应活性的小分子液态性物质^[3],成为新的工业化学原料,可用于制备胶粘剂、发泡塑料、破纤

维等高附加值产品。由于纤维素是木质资源的主要组分之一,且纤维素是木材中最难液化的物质^[4],因此木质纤维素的液化效果成为衡量木质资源液化好坏的关键。

笔者以苯酚为液化剂、盐酸为催化剂,研究木质包装废弃物中纤维素的液化工艺对纤维素液化物残渣率的影响,为木质包装废弃物的回收再利用提供新的应用途径。

1 实验

1.1 材料

实验纤维素原料:回收木质红酒包装盒,将木盒

收稿日期: 2012-03-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(30901133);公益性行业科研专项(201004057);博士后特别资助项目(201104304)

作者简介: 袁澄(1988—),男,江苏苏州人,天津科技大学硕士生,主攻包装材料与包装技术。

用压刨机制成木花,置于室内气干 7 d,采用微型植物粉碎机加工成 20~80 目的木粉,放入干燥箱(105℃)干燥 12 h,存放于干燥器中,采用硝酸-乙醇纤维素的测定方法分离得到纤维素^[5];采用苯酚为液化剂(天津市江天化工技术有限公司生产的分析纯苯酚);盐酸为催化剂(质量分数为 37%)。

1.2 液化工艺

取不同量的苯酚(16, 20, 24, 28 g, 即液固比为 4:1, 5:1, 6:1, 7:1)的苯酚分别与 4.0 g 纤维素装入 250 mL 三口瓶,加入一定量的盐酸(3%, 6%, 9%, 12%, 催化剂的加入量为液化剂质量的百分比)催化剂,放入油浴锅中,见图 1,打开搅拌装置进行液

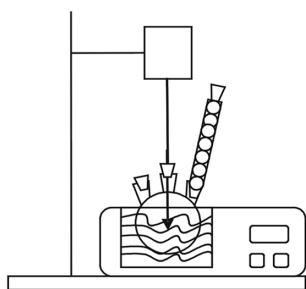


图 1 纤维素液化装置

Fig. 1 Structural diagram of cellulose liquefaction testing apparatus

化,液化物温度分别为 120, 140, 160, 180℃,液化时间分别为 1, 2, 3, 4 h。反应结束后取出三口瓶,用甲醇稀释洗涤,使用 G2 的砂芯漏斗进行抽滤,得到的残渣干燥((103±2)℃)至恒重,计算残渣率。液化产物见图 2。



图 2 纤维素液化产物

Fig. 2 The product of cellulose after liquefaction in phenol

1.3 残渣率计算

残渣率计算公式如下:

$$\text{残渣率} = \frac{\text{纤维素残渣率绝干质量(g)}}{\text{反应前纤维素绝干质量(g)}} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 液化温度对木质纤维素液化性能的影响

液化温度对纤维素液化物残渣率的影响见图 3。

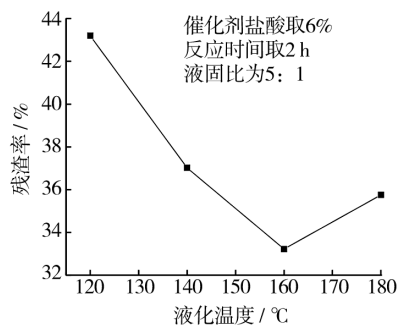


图 3 液化温度对木质纤维素液化物残渣率的影响

Fig. 3 Effect of temperature

on cellulose liquefaction in phenol

从图 3 可以看出,随着液化物温度的增加,纤维素的液化残渣率先下降,当液化物温度超过 160℃以后,其残渣率逐渐增加。

当液化温度低于 160℃时,木质纤维素的残渣率下降很快,从 43.20%下降到 33.22%;当液化温度超过 160℃时,残渣率从 33.22%上升到 35.75%,增加了 2.53%。形成这种情况的主要原因是纤维素在高温条件下才能降解为低聚糖,继而继续降解成葡萄糖,脱水生成 HMF,与苯酚形成含呋喃环结构化合物,因此在 120℃时,反应效果并不理想。随着温度上升至 160℃,残渣率的大幅下降说明纤维素在此温度区间降解迅速,而当液化温度超过 160℃时,由于盐酸在常压高温情况下,大部分以氯化氢气体形式存在,温度越高挥发越严重,与 160℃、盐酸量为 6%相比,可以看出前者温度因素起了主导作用,而当超过 160℃达到 180℃时,催化剂盐酸挥发过快,占了主要部分,反而降低了液化反应的效果^[6]。

2.2 催化剂用量对木质纤维素液化性能的影响

盐酸催化剂用量(质量分数,后同)对木质纤维素液化物残渣率的影响见图 4。从图 4 可以看出,随着盐酸催化剂用量的增加,木质纤维素的液化残渣率逐渐下降。当催化剂含量从 3%增加到 6%时,残渣率从 48.41%下降到 37.02%,下降速度很快,说明在此区间催化剂盐酸的含量对促进反应进行有很大作用,由于盐酸的量增加,整个反应体系酸性增强,有助于

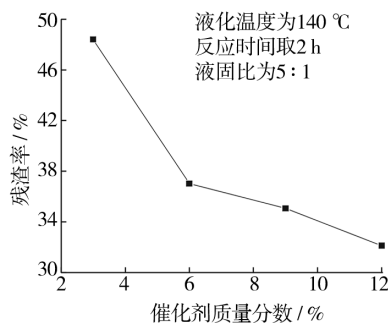


图4 盐酸催化剂量对木质纤维素液化物残渣率的影响

Fig. 4 Effect of hydrochloric acid content on cellulose liquefaction in phenol

纤维素的降解及酚化等反应的进行,从而有利于液化反应的进行。当催化剂含量从6%增加到9%时,残渣率从37.02%下降到35.01%,下降速度减慢了,说明催化剂含量的增加对反应的影响减小,这可能是纤维素液化后的降解产物在高温酸性条件下发生缩聚反应造成的^[7-8]。当催化剂含量从9%增加到12%时,残渣率从35.01%下降到32.12%,虽然略有下降,但不显著。盐酸催化剂量对木质纤维素的液化有相当显著的影响,但是在催化剂盐酸加入过量的情况下,反应趋于平衡,影响作用减弱。

2.3 液固比对木质纤维素液化性能的影响

液固比(苯酚/纤维素)对木质纤维素液化物残渣率的影响见图5。从图5可以看出,随着液固比的增

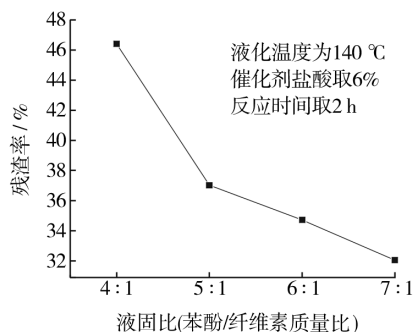


图5 液固比(苯酚/纤维素)对木质纤维素液化物残渣率的影响

Fig. 5 Effect of liquid to solid rate (phenol/cellulose) on cellulose liquefaction

大,木质纤维素的液化残渣率逐渐下降。当液固比从低向高增大时,残渣率的数值变化出现了2个区间的变化。在第1个区间,液固比从4:1提高到5:1时,木质纤维素的液化物残渣率下降很快,从46.40%下降到37.02%,下降了9.38%,说明在此区间,液固

比的变化对液化物残渣率的影响很大,由于苯酚作为液化剂,其含量的增加对反应的进行有利,并且可以有效地阻止纤维素缩聚反应的发生。而进入第2区间,将液固比从5:1提高至6:1,再从6:1提至7:1,残渣率分别下降了2.30%和2.67%,木质纤维素液化物残渣率下降的程度整体减缓,说明在一定区间内,液固比对木质纤维素液化反应影响比较大,当液固比超过6:1以后,对降低液化残渣率的意义不大,且出于生产成本的综合考虑,不应继续提高液固比。

2.4 液化时间对木质纤维素液化性能的影响

反应时间对木质纤维素液化物残渣率的影响见图6。从图6可以看出,随着反应时间的增加,木质纤

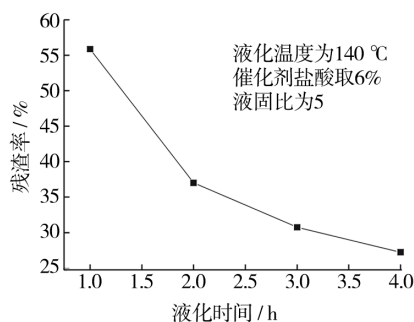


图6 反应时间对木质纤维素液化物残渣率的影响

Fig. 6 Effect of reaction time on cellulose liquefaction

维素的液化残渣率逐渐下降。当反应时间为1 h时,残渣率很高,为55.87%,反应时间上升到2 h时,残渣率从55.87%下降到37.02%,下降速度很快,说明在此时段反应时间对木质纤维素残渣率的影响很大,苯酚与纤维素反应较充分;当反应时间提升到3 h时,残渣率为30.75%,与2 h相比,下降了6.27%,与前段相比,下降不到1/3,说明随着反应时间的增加,液化反应的残渣率下降减缓;当反应时间提升到4 h时,残渣率为27.23%,与3 h相比,只下降了3.52%,下降趋势愈加减缓。这说明随着反应时间的增加,纤维素的液化反应较为充分,但当反应时间过长时,一方面由于盐酸催化剂的过度挥发影响了液化物效果,另一方说明纤维素的液化过程在后期较困难,液化效果明显不如开始阶段。

3 结论

1) 随着液化温度的升高,木质纤维素液化的残

(下转第58页)

BAO Li-ang, YU Hong-yao, WU Zhen-yu, et al. Study on Aqueous Polyurethane Modified with 3-Aminopropyltriethoxysilane[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(2): 250—253.

- [6] 李莉, 李金玲, 王宝辉, 等. 纳米改性水性聚氨酯的制备与性能研究[J]. 涂料工业, 2010, 40(12): 41—44.

LI Li, LI Jin-ling, WANG Bao-hui, et al. Synthesis and Properties of Nanoparticles Modified Waterborne Polyurethane[J]. Paint and Coatings Industry, 2010, 40(12): 41—44.

- [7] 王春会, 李树材. 环氧树脂改性水性聚氨酯的合成与性能研究[J]. 聚氨酯工业, 2005, 20(6): 20—23.

WANG Chun-hui, LI Shu-cai. Study on Syntheses and

Properties of Waterborne Polyurethane Modified by Epoxy Resin[J]. Polyurethane Industry, 2005, 20(6): 20—23.

- [8] 邓朝霞, 叶代勇, 黄洪, 等. 环氧树脂改性水性聚氨酯的合成研究[J]. 功能材料, 2007, 39(7): 1132—1135.

DENG Zhao-xia, YE Dai-yong, HUANG Hong, et al. Study on Synthesis of Water-borne Polyurethane Modified by Epoxy Resin[J]. Journal of Functional Materials, 2007, 39(7): 1132—1135.

- [9] WEN Xiu-fang, MI Rui-lian, HUANG Ying, et al. Cross-linked Polyurethane-epoxy Hybrid Emulsion with Core-shell Structure [J]. Journal of Coatings Technology, 2010, 7(3): 373—381.

(上接第 47 页)

渣率逐渐下降, 在 160 ℃ 条件下残渣率达到最低; 超过此温度由于催化剂盐酸过度挥发, 造成化合酚(化合酚是指液化过程中参与反应的苯酚的量, 由于现在研究未能给出一个准确的定义, 所以统称化合酚)的含量降低, 残渣率随着液化温度的增加逐渐增大。

2) 随着催化剂含量的提高, 木质纤维素液化的残渣率呈下降趋势; 当催化剂含量低于 6% 时, 木质纤维素液化的残渣率下降较明显。

3) 当液固比增加到 5 : 1 时, 木质纤维素液化的残渣率下降较明显; 当液固比超过 5 : 1 时, 其残渣率的下降逐渐趋缓。

4) 随着反应时间在一定范围内的增加, 木质纤维素液化的残渣率逐渐下降; 反应时间继续增加, 其对木质纤维素液化的残渣率的贡献率逐渐降低。

参考文献:

- [1] 倪倩, 刘晴, 王安霞. 包装的再利用设计研究[J]. 包装工程, 2010, 31(6): 126—128.

NI Qian, LIU Qing, WANG An-xia. Research on Packaging Reuse Design[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(6): 126—128.

- [2] 曹西京, 张婕. 包装废弃物回收物流管理的探讨[J]. 包装工程, 2009, 30(5): 189—190.

CAO Xi-jing, ZHANG Jie. Discussion on Logistics Management of Recycled Packaging Waste[J]. Packaging Engineering, 2009, 30(5): 189—190.

- [3] 赵广杰, 张求慧. 木质生物质的液化及其产物的高效利

用研究进展[J]. 生物质化学工程, 2008, 42(6): 29—35.

ZHAO Guang-jie, ZHANG Qiu-hui. Research Progress of Liquefaction and Effective Utilization of Woody Biomass[J]. Biomass Chemical Engineering, 2008, 42(6): 29—35.

- [4] 王春明. 木材液化的发展现状及研究前景[J]. 林业科技, 2007, 32(3): 41—43.

WANG Chun-ming. Wood Liquefaction of the Present Situation and Research Prospects[J]. Forestry Science & Technology, 2007, 32(3): 41—43.

- [5] 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, 2009.

SHI Shu-lan, HE Fu-wang. The Pulp and Paper Analysis and Detection[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2009.

- [6] 张求慧. 木材的苯酚液化及其生成物的树脂化[D]. 北京: 北京林业大学, 2005.

ZHANG Qiu-hui. Liquefaction of Wood in Phenol and the Resinification of the Phenolated Wood[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2005.

- [7] ALMA M H, YOSHIOKA M, YAO Y. Preparation and Characterization of the Phenolated Wood Using Hydrochloric Acid as Catalyst[J]. Wood Science and Technology, 1995, 30: 39—47.

- [8] ALMA M H, YOSHIOKA M, YAO Y. Some Characterizations of Hydrochloric Acid Catalyzed Phenolated Wood—Based Materials[J]. Mokuai Gakkaishi, 1995, 41(8): 741—748.