

响应面法优化沙柳材液化工艺的研究

周宇, 郝一男, 张路, 安珍
(内蒙古农业大学, 呼和浩特 010018)

摘要: **目的** 为了提高沙柳木粉的液化率,应用响应面法对沙柳木粉液化工艺进行优化。**方法** 单因素试验对沙柳木粉液化工艺进行初步优化,在此基础上,通过响应面法优化,得到试验因素之间的定量数学模型及单因素和因素间交互作用对沙柳木粉液化率的影响。**结果** 液化剂和木粉质量的比值(液固比)、反应温度、反应时间和催化剂的质量分数对沙柳木粉液化率有显著影响。沙柳木粉液化的最优工艺为液固比4,反应时间140 min,反应温度170 ℃,催化剂质量分数5%,在此条件下,沙柳木粉液化率为97.84%,与模型预测值接近。**结论** 响应面法优化得到的液化工艺参数可靠。

关键词: 沙柳; 液化; 响应面法

中图分类号: TB484.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2015)21-0028-06

Optimization of Liquefaction Process of Salix by Response Surface Methodology

ZHOU Yu, HAO Yi-nan, ZHANG Lu, AN Zhen
(Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China)

ABSTRACT: In order to improve the liquefaction yield of Salix flour, the liquefaction process of Salix flour was optimized by response surface methodology (RMS). The mono-factorial experiment was used to preliminarily optimize the liquefaction process, and on this basis, response surface methodology was used for further optimization, obtaining the quantitative mathematical relation model between the test factors and the effects of single factors as well as the inter-factor interactions on the liquefaction rate of Salix flour. It was shown that the significant external factors affecting yield of Salix flour were liquid-solid ratio, reaction temperature, reaction time and catalyst content. The optimized Salix flour liquefaction process was: liquid-solid ratio 3.68, time 143.83 min, temperature 172.18 ℃, catalyst content 5%, and the Salix flour liquefaction yield under this condition was 97.84%, which was close to the model predicted value. In conclusion, the liquefaction process parameters obtained by response surface methodology were reliable.

KEY WORDS: Salix; liquefaction; response surface methodology

木材虽然具有良好的物理化学性质和机械加工性能,但同时也是难熔的天然高分子材料,所以不能像塑料一样在流动状态下进行加工成形^[1]。内蒙古自治区有着丰富的沙生灌木资源,合理充分地利用这些资源,对促进当地林业产业的发展有积极意义^[2]。目前沙柳大多被当作造纸原料和木质燃料使

用。白石信夫^[3]、张求慧^[4]等先后对木材的液化进行了一系列的研究。沙柳的主要成分为纤维素、半纤维素和木质素,含有大量以羟基为代表的活性基团,在常温和一定温度下于适当的溶剂中液化,产物保留了植物纤维原料的大分子结构特性^[5]。苗雅文^[6]对沙柳在多元醇溶液中液化生成的产物进行FTIR分

收稿日期: 2015-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(31360160); 高等学校博士学科点专项科研基金(20121515110006)

作者简介: 周宇(1987—),男,江苏徐州人,内蒙古农业大学硕士生,主攻材料功能改性。

通讯作者: 安珍(1958—),男,内蒙古呼和浩特人,内蒙古农业大学教授、博导,主要研究方向为木材科学与生物质复合材料。

析,结果显示反应过程中发生了取代反应,产物中羟基、甲基的数目增多且产生了大量的仲醇及脂肪族醚等,产物可以用来制备泡沫塑料、粘合剂等高分子材料。

正交试验设计注重如何科学合理地安排试验,可同时考虑几种因素,寻找最佳因素水平组合,但它不能在给出的整个区域中找到因素和响应值之间的一个明确的函数表达式即回归方程,因而无法找到整个区域中因素的最佳组合和响应值的最优值^[7]。人们期望找到一种试验次数少、周期短、求得的回归方程精度高、能研究几种因素间交互作用的回归分析方法,响应面分析方法在很大程度上满足了这些要求^[8]。文中通过响应面法对沙柳的液化过程进行分析,探寻沙柳材液化的最佳工艺,对日后高效利用这一可再生资源有着重要的意义。

1 实验

1.1 材料及仪器

沙柳产于内蒙古鄂尔多斯新街治沙站,粉碎(未去皮)筛选出直径小于或等于80目粉末,在105℃烘箱中干燥24h后,置于密封袋中备用。其化学成分(质量分数):灰分2.87%,冷水抽出物9.24%,热水抽出物10.01%,质量分数为1%的NaOH溶液抽出物32.11%,苯醇抽出物6.20%,综纤维素72.71%,半纤维素22.81%,木质素19.72%。

试剂:聚乙二醇、丙三醇,天津市风船化学试剂科技有限公司;浓硫酸、1,4-二氧六环,国药集团化学试剂有限公司。

仪器:FZ-102型微型植物粉碎机,天津泰斯特仪器有限公司;电热恒温油浴锅,济南精诚实验仪器有限公司;ES5000-25电子天平,沈阳龙腾电子有限公司;DZF-6210真空干燥箱,上海一恒科技有限公司;溶剂过滤器;水循环式真空泵,上海申光仪器仪表有限公司。

1.2 木材液化过程

把沙柳木粉、液化剂(聚乙二醇和丙三醇的混合物,质量比为4:1)和催化剂(浓H₂SO₄)加入装有搅拌器和球形冷凝管的三口烧瓶里,浸入预先加热至一定温度油浴锅中开始计时。待反应到指定时间后,再将三口烧瓶放于凉水中冷却终止反应,得到沙柳木粉的液化产物。

1.3 木材液化机理

木材液化主要是在分子水平上将含亲水性羟基的纤维素、半纤维素和木质素在一定条件下与苯酚或多元醇溶液反应转化成为粘稠状的液体。Yamada^[9]等研究发现纤维素在液化过程中首先降解成低聚糖、葡萄糖,然后进一步生成5-羟甲基糠醛,5-羟甲基糠醛在反应的后期会交联成高分子化合物。Lin Lianzhen^[10]等运用GPC和GC-MS技术研究了β-O-4木质素模型的液化机理。结果表明在酸性环境下,木质素的组成结构发生均相裂解,首先生成松柏醇和愈创木基自由基等主要中间产物,中间体再进一步反应生成高分子化合物。

1.4 液化率的测定

用质量分数为80%的1,4-二氧六环溶液对液化产物进行稀释洗涤,用滤纸过滤后,再用1,4-二氧六环溶液清洗液化产物5~8次,直至抽滤瓶内为无色溶液,得到不溶物残渣和滤纸。将残渣和滤纸一起置于105℃干燥箱烘干至恒重后称量,液化效果用液化率Y来表示:

$$Y = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为木粉残渣质量(g); m_2 为液化前木粉质量(g)。

2 结果与分析

2.1 单因素优化试验

在反应时间为120min、反应温度为140℃、催化剂质量分数为4%的条件下,液固比对液化率的影响见图1a。由图1a可知,随着液固比的增加,液化率首先大幅升高,超过最优值5后开始缓慢下降。因为当液固比到达5时,木粉能与液化剂充分混合,随着反应的进行大部分木粉被液化,继续增加液固比不再提高液化率。液固比过大不仅提高了试验成本,而且过多的液化剂会导致额外残渣的出现,结果使液化率计算值减小。

在液固比为4、反应温度为140℃、催化剂质量分数为4%的条件下,反应时间对液化率的影响见图1b。可知整个反应过程分为3个阶段,第1阶段(70~110min),液化率快速升高但因为反应时间较短,反应不完全,液化率较低;第2阶段(110~150min),反应趋于平稳,液化率达到很高值,与Yan^[11]所得到的结果相

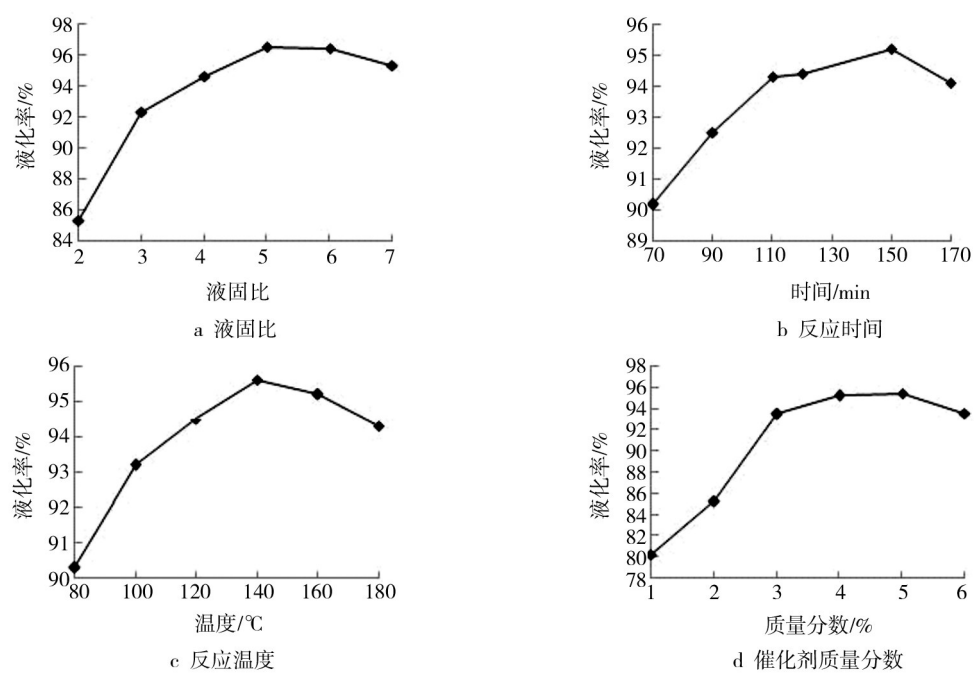


图1 不同条件对液化率的影响
Fig.1 Effect of catalyst content on different conditions

似;第3阶段(150~170 min),随着反应时间的延长液化率开始下降,因为反应时间过长使液化产物又发生了缩聚反应^[12],导致液化率降低,这与 Yamada 等^[13]得到的结论一致。

在液固比为4、反应时间为120 min,催化剂质量分数为4%的条件下,反应温度对液化率的影响见图1c。由图1c可知,随着反应温度的升高,液化率先大幅度升高,达到最大值后开始下降。在140℃时,液化率最高。当温度处在较低水平时,反应温度能显著促进液化反应,在这个阶段随着温度的增加,木质纤维素和其他大分子的内部能量升高达到反应活化能后开始快速降解,液化反应增快;温度继续升高后,过高的温度又会使液化产物发生缩聚反应导致液化率降低。

在液固比为4、反应时间为120 min、反应温度为140℃,催化剂质量分数对液化率的影响见图1d。由图1d可知,催化剂质量分数为1%~5%时,催化剂对液化反应有促进作用,显著提高了液化率,因为适量的催化剂能促进生物质的降解^[14]。当催化剂量超过5%时,液化率反而下降了,这是因为过多的浓硫酸导致原材料被碳化^[15],不利于液化反应的进行,液化率下降。

2.2 响应面模型的建立及分析

在单因素试验的基础上,根据中心组合实验设计原理分别以液固比(A)、反应时间(B)、反应温度(C)和催化剂的质量分数(D)为自变量,沙柳木粉液化率为响

应值。选用4因素3水平响应面分析的方法优化沙柳木粉液化工艺,实验因子和编码见表1。试验设计与结果见表2(1—24是析因试验,25—29是中心试验)。

表1 响应面分析因素和水平
Tab.1 Factors and levels of response surface analysis

水平	因素			
	A	B	C	D
-1	3	90	140	3
0	4	120	160	4
1	5	150	180	5

2.2.1 回归方程的建立与方差分析

由 Box-Behnken 试验设计,得到4个因素拟合后的回归方程:

$$Y=-238.54+32.91A+0.50B+1.66C+37.96D-0.058AB-0.002AC-1.310AD+0.0002BC+0.0018BD-0.0485CD-2.408A^2-0.001B^2-0.004C^2-2.345D^2$$

表3对能够拟合数据的各种多项式模型的复相相关系数,及均方和偏差平方和的结果进行综合比较^[13],结果显示二次多项式模型为最优。 R^2 为0.9229,说明该模型拟合度很好,其响应值92.29%都来自所选因变量,模型能够很好地反映因变量与响应值的真实关系^[16—18]。

2.2.2 响应面模型分析

该模型表现为极显著($P<0.0001$),各试验因素对响应值的影响不是简单的线性关系,各因素交互

表2 响应面分析试验设计及结果
Tab.2 Design and results of response surface experiment

实验次数	A	B	C	D	液化率/%
1	-1	-1	0	0	85.72
2	1	-1	0	0	90.14
3	-1	1	0	0	93.83
4	1	1	0	0	91.31
5	0	0	-1	-1	79.19
6	0	0	1	-1	86.64
7	0	0	-1	1	94.68
8	0	0	1	1	98.25
9	-1	0	0	-1	82.55
10	1	0	0	-1	87.20
11	-1	0	0	1	97.17
12	1	0	0	1	96.58
13	0	-1	-1	0	92.26
14	0	1	-1	0	90.52
15	0	-1	1	0	95.08
16	0	1	1	0	93.81
17	-1	0	-1	0	83.83
18	1	0	-1	0	87.91
19	-1	0	1	0	92.68
20	1	0	1	0	96.61
21	0	-1	0	-1	83.18
22	0	1	0	-1	85.80
23	0	-1	0	1	95.98
24	0	1	0	1	98.81
25	0	0	0	0	94.67
26	0	0	0	0	93.86
27	0	0	0	0	95.41
28	0	0	0	0	94.88
29	0	0	0	0	93.95

作用的响应面的3D分析见图2—4^[9]。单个因素对沙柳木粉液化率的影响顺序是催化剂质量分数>温度>液固比>时间,因素间交互作用对沙柳木粉液化率的影响顺序是催化剂质量分数与温度>催化剂与液固比>温度与液固比(在单因素试验基础上,时间因素在所选的水平范围内对液化率的影响较小)。由图

2—3得到只有催化剂质量分数大于4%时,液化率才能保持在95%以上,催化剂质量分数小于4%时,增加液固比和温度也不能使液化率达到95%以上,说明催化剂质量分数对液化反应的影响最大,与表3分析结果相同。图4显示液化率随着固液比和温度的增加而逐渐增加,达到最优值后开始减小。液固比为3.5~4.5、反应温度为160~180℃时液化反应可以取得最优值,说明催化剂质量分数和反应时间位于中心水平时,高温和过量液固比不能提高沙柳木粉的液化率。

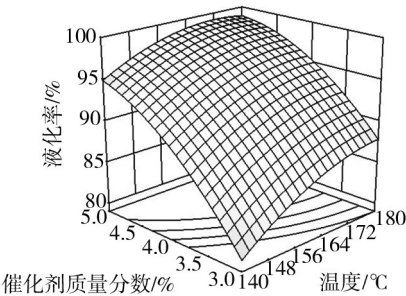


图2 温度和催化剂交互作用对沙柳木粉液化率影响
Fig.2 Effect of interaction between temperature and catalyst content on Salix flour liquefaction yield

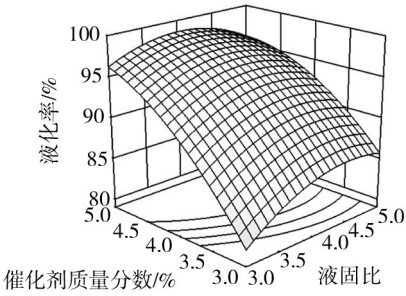


图3 液固比和催化剂交互作用对沙柳木粉液化率影响
Fig.3 Effect of interaction between liquid-solid ratio and catalyst content on Salix flour liquefaction yield

2.2.3 最优工艺条件的验证

应用响应面法对沙柳木粉液化工艺进行优化得到最佳工艺参数:液固比为3.68、液化时间为143.83 min、反应温度为172.17℃、催化剂质量分数为5%。

表3 R²综合分析
Tab.3 Comprehensive analysis of R²

类型	标准偏差	R ²	R ² 校正值	R ² 预测值	预测残差平方和	评价
线性模型	2.50	0.8058	0.7734	0.7273	210.11	
二次方程	2.06	0.9229	0.8459	0.5653	334.94	建议采用
三次方程	1.69	0.9778	0.8962	-1.8877	2225.09	较差

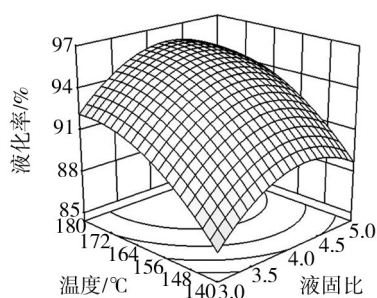


图4 液固比和温度交互作用对沙柳木粉液化率影响

Fig.4 Effect of interaction between liquid-solid ratio and temperature content on Salix flour liquefaction yield

根据实际试验的灵活可操作性,液化的工艺参数:液固比为4、液化时间为140 min、反应温度为170 ℃、催化剂质量分数为5%。在此条件下进行实验验证,得到沙柳木粉液化率为97.84%,与模型预测值较接近,表明响应面法优化得到的液化工艺参数可靠。

3 结语

响应面优化模型确定沙柳(未去皮)木粉液化工艺参数:液固比为4,液化时间为140 min,反应温度为170 ℃,催化剂质量分数为5%,在此条件下沙柳木粉液化率为97.84%。单因素对液化率的影响顺序为催化剂质量分数>反应温度>液固比>反应时间,因素间交互作用对液化率的影响顺序为催化剂质量分数与温度>催化剂质量分数与液固比>温度与液固比。

参考文献:

- [1] 张求慧,赵广杰. 木材的液化及其液化生成物的利用[J]. 国际木业, 2003(8): 14—17.
ZHANG Qiu-hui, ZHAO Guang-jie. The Use of Liquefaction and Liquefaction Product of Wood[J]. International Wood, 2003(8): 14—17.
- [2] 薛玉,杨桂花,陈嘉川,等. 沙柳特性及其综合利用[J]. 环保与节能, 2011, 42(4): 57—60.
XUE Yu, YANG Gui-hua, CHEN Jia-chuan, et al. The Features and Comprehensive Utilization of Salix[J]. Energy Conservation and Environment Protection, 2011, 42(4): 57—60.
- [3] YAO Y, YOSHIOKA M, SHIRAIISHI N. Soluble Properties of Liquefied Biomass Prepared in Organic Solvents the Soluble Behavior of Liquefied Biomass in Various Diluents[J]. Moku-zai Gakkaishi, 1994, 40(2): 176—184.
- [4] ZHANG Qiu-hui, ZHANG Guang-jie, YU Li-li, et al. Preparation of Liquefied Wood-based Resins and Their Application in Molding Material[J]. Forestry Studies in China, 2007, 9(1): 51—56.
- [5] 谢涛,谌凡更. 木材液化及其在聚合物材料中的应用[J]. 纤维素科学与技术, 2004, 12(2): 47—53.
XIE Tao, SHEN Fan-geng. Wood Liquefaction and Application in Polymer Materials[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2004, 12(2): 47—53.
- [6] 苗雅文. SiC纳米粒子强化“三明治”发泡复合材料制备及其性能研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古农业大学, 2014.
MIAO Ya-wen. Preparation and Properties of Sandwich Foam Composite Materials Reinforced by SiC Nanoparticles[D]. Hohhot: Inner Mongolia Agricultural University, 2014.
- [7] 李云雁,胡传荣. 实验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 79—136.
LI Yun-yan, HU Chuan-rong. Experimental Design and Data Processing[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 79—136.
- [8] 朱琳,刘壮,安丽娟,等. 玉米秸秆纤维缓冲包装材料制备条件优化[J]. 包装工程, 2011, 32(7): 5—8.
ZHU Lin, LIU Zhuang, AN LI-juan, et al. Preparation Condition Optimization of Corn Stalk Fiber Cushioning Material[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(7): 74—78.
- [9] YAMADA T, ARATANI M, KUBO S, et al. Chemical Analysis and of the Product in Acid-catalyzed Solvolysis of Cellulose Using Polyethylene Glycol Ethylene Carbonate[J]. Journal of Wood Science, 2007, 53(6): 487—493.
- [10] LIN Lian-zhen, YAO Y, SHIRAIISHI N. Liquefaction Mechanism of β -O-4 Lignin Model Compound in the Presence of Phenol under Acid Catalysis[J]. Holzforschung, 2001(55): 617—624.
- [11] YAN Y, HU M, WANG Z. Kinetic Study on the Liquefaction of Cornstalk in Polyhydric Alcohols[J]. Industrial Crops Products, 2010, 32(3): 349—352.
- [12] 苗雅文,张桂兰. 沙柳木材苯酚液化工艺及其结构表征[J]. 西北林学院学报, 2013, 28(4): 162—165.
MIAO Ya-wen, HANG Gui-lan. Phenol Liquefaction of Salix and Structure Characterization[J]. Journal of Northwest Forestry University, 2013, 28(4): 162—165.
- [13] YAMATA T, ONO H. Rapid Liquefaction of Lignocellulosic Waste by Using Ethylene Carbonate[J]. Bioresource Technology, 1999, 70(1): 61—67.
- [14] BALAT M. Mechanisms of Thermochemical Biomass Conversion Processes Reactions of Liquefaction[J]. Energy Sources, 2008, 30(7): 649—659.
- [15] GUO J, LIU J, LI D, et al. Process Optimization for Microwave-assisted Direct Liquefaction of Sargassum Polycystum Agardh Using Response Surface Methodology[J]. Bioresource Technology, 2012, 120: 19—25.
- [16] 冯国东,周永红,郭晓昕,等. 响应面分析法优化木材微波液化的工艺研究[J]. 纤维素科学与技术, 2009, 17(4): 19—30.

- FENG Guo-dong, ZHOU Yong-hong, GUO Xiao-xin, et al. Optimization of Wood Liquefaction Using Microwave Heating with Response Surface Methodology[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2009, 17(4): 19—30.
- [17] 孙德彬, 刘文金, 郝景新, 等. 超声波辅助竹片染色工艺优化的研究[J]. 包装工程, 2012, 33(17): 74—78.
- SUN De-bin, LIU Wei-jin, HAO Jing-xin, et al. Optimization of Bamboo Chip Dyeing Process Assisted by Ultrasonic[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(17): 74—78.
- [18] 姚文亮, 孙德林, 刘文金. 微波辅助软化尿素浸泡梓木弯曲工艺探讨[J]. 包装工程, 2014, 35(9): 66—70.
- YAO Wen-liang, SUN De-lin, LIU Wen-jin. Bending Process of Microwave-assisted Softening Urea Soaking Ovata Catalpa Wood[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(9): 66—70.
- [19] 胡成旭, 侯欣彤, 冯永宁, 等. 响应面法优化云芝多糖提取条件的研究[J]. 食品工业科技, 2007(7): 124—130.
- HU Cheng-xu, HOU Xin-tong, FENG Yong-ning, et al. Optimization the Extraction Condition for the Polysaccharides from Coriolus Versicolor Mycelium by Response Surface Methodology[J]. Science and Technology of Food Industry, 2007(7): 124—130.

(上接第21页)

- Packaging Film[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(13): 36—42.
- [8] WANG Jie, YE Lin. Structure and Properties of Hydrophobic Cationic Poly(Vinyl Alcohol)[J]. Polymer International, 2012, 61: 571—580.
- [9] BEGONYA M, TERESA A, JOSEP M M, et al. Physical Performance of Biodegradable Films Intended for Antimicrobial Food Packaging[J]. Journal of Food Science, 2010, 75(8): 502—507.
- [10] CONTE A, BUONOCORE G G, BEVILACQUA A, et al. Immobilization of Lysozyme on Polyvinylalcohol Films for Active Packaging Applications[J]. Journal of Food Protection, 2006, 69(4): 866—870.
- [11] ALESSANDRO M, KATIA P, PAOLA F. Poly(Vinylalcohol)-based Film Potentially Suitable for Antimicrobial Packaging Applications[J]. Journal of Food Science, 2014, 79(4): 577—582.
- [12] 史翠平. PVA缓释/控释包装薄膜的研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2012.
- SHI Cui-ping. Research on PVA Slow-release/Controlled-release Packing Film[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2012.
- [13] 孙淼. 基于丁香精油/ β -环糊精包合物的聚乙烯醇抗菌膜的制备及性能研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2012.
- SUN Miao. The Preparation and Properties Research on the Antimicrobial Film of Polyvinyl Alcohol Based on Clove Oil β -cyclodextrin Inclusion[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2012.
- [14] 张燕, 杨福馨, 蒋硕, 等. 聚乙烯醇柠檬酸改性薄膜对鲜切苹果保鲜性能的影响[J]. 包装工程, 2014, 35(9): 32—35.
- ZHANG Yan, YANG Fu-xin, JIANG Shuo, et al. Preservation Effects of Citric Acid Modified Polyvinyl Alcohol Film on Fresh-cut Apples[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(9): 32—35.
- [15] 张燕, 杨福馨, 蒋硕, 等. 柠檬酸/PVA抗菌薄膜性能的研究[J]. 包装工程, 2014, 35(21): 10—14.
- ZHANG Yan, YANG Fu-xin, JIANG Shuo, et al. Properties of Citric Acid-loaded PVA Antibacterial Films[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(21): 10—14.
- [16] MARIA L Z, GUTI RREZ-CORTEZ E, ALICIA D R, et al. Fresh-cut Red Delicious Apples Coating Using Tocopherol/Mucilage Nanoemulsion; Effect of Coating on Polyphenol Oxidase and Pectin Methylsterase Activities[J]. Food Research International, 2014, 62: 974—983.
- [17] ZAMBRANO-ZARAGOZA M L, MERCADO-SILVA E, RE-AL L, et al. The Effect of Nano-coatings with α -tocopherol and Xanthan Gum on Shelf-life and Browning Index of Fresh-cut "Red Delicious" Apples[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2014, 22: 188—196.
- [18] 庞坤, 胡文忠, 姜爱丽, 等. 鲜切苹果贮藏期间生理生化变化的影响[J]. 食品与机械, 2008, 24(1): 50—54.
- PANG Kun, HU Wen-zhong, JIANG Ai-li, et al. Effects of Temperature on Physio-biochemical Changes of Fresh-cut Apple during Storage[J]. Food and Machinery, 2008, 24(1): 50—54.
- [19] 潘炘, 茅林春, 阙斐, 等. 鲜切果品保鲜技术及其生物学原理研究进展[J]. 农业工程学报, 2005, 21(6): 172—175.
- PAN Xin, MAO Lin-chun, QUE Pei, et al. Research Advance in Preservation Technologies and Biological Principles for Fresh Cut Fruits[J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(6): 172—175.