

# 蔗渣在碳酸乙烯酯中的快速液化

谢涛<sup>1,2</sup>, 谌凡更<sup>\*</sup>

(1 中国科学院 广州化学研究所 纤维素化学重点实验室, 广东 广州 510650)

2 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

**摘 要:** 研究了蔗渣在碳酸乙烯酯中以硫酸为催化剂的快速液化反应。讨论了温度、液固比及催化剂用量等因素对液化反应的影响。对液化产物进行了表征。结果表明蔗渣在碳酸乙烯酯中反应 10~20 min, 残渣率即可降到 3%。液化产物为一聚醚酯多元醇体系, 羟值为 220~330 mg/g 可用来制备环氧树脂粘合剂。

X E T

**关键词:** 蔗渣; 液化; 碳酸乙烯酯

中图分类号: TQ351.29 文献标识码: A 文章编号: 0253-2417(2005)04-0086-05

## FAST LIQUEFACTION OF BAGASSE IN ETHYLENE CARBONATE

XIE Tao<sup>1,2</sup>, CHEN Fan-geng<sup>1</sup>

(1 Key Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;

2 The Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

**Abstract** Fast liquefaction of bagasse was conducted in ethylene carbonate in the presence of sulfuric acid as catalyst in order to convert bagasse into product for manufacturing epoxy resin adhesive. Effects of temperature, liquid ratio and catalyst dosage for the liquefaction were investigated. Liquefaction products were characterized. Experiments indicated that bagasse can be liquefied 97% in approximately 10–20 min. The hydroxyl number of the liquefied product is in the range of 220–330 mg/g.

**Key words** bagasse; liquefaction; ethylene carbonate

甘蔗是我国南方广泛种植的一种作物, 主要用于制糖工业。制糖剩下的蔗渣由于纤维较短, 木质素含量高, 除了少量用于制浆造纸外, 大部分被废弃或烧掉, 不但造成资源的严重浪费, 还污染了环境。蔗渣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, 在常压和一定的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征, 可以用来制备粘合剂、泡沫塑料等高分子材料<sup>[1~6]</sup>。蔗渣中的木质素在酸性条件下液化时生成的中间产物自由基极易偶联生成残渣<sup>[7]</sup>。选择合适的液化试剂, 可以使液化试剂与植物原料在液化反应中生成的自由基中间产物结合, 生成稳定的中间产物, 从而抑制中间产物自由基的偶联<sup>[8~10]</sup>。目前, 多以多元醇或聚多元醇作为液化试剂, 但反应时间通常需要 2~3 h<sup>[11]</sup>, 为此消耗大量的能量。Yanada<sup>[12]</sup>等人发现电负性较大的液化试剂可以提高催化剂的催化效率, 从而提高液化反应的速率。碳酸乙烯酯就是这样一种试剂。本研究中作者选择了碳酸乙烯酯作为液化试剂。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

收稿日期: 2004-06-24

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(032548)

作者简介: 谢涛(1979-), 男, 甘肃兰州人, 硕士生, 从事植物纤维原料的化学转化研究

\* 通讯作者: 谌凡更, 硕士生导师, 从事植物资源化学研究。

蔗渣为广东斗门制糖厂制糖副产物, 经粉碎筛选, 取 20~80 目筛分备用。使用前, 在 105 °C 烘箱中干燥 24 h; 其他化学试剂均为 AR 或 CP 级。

## 1.2 蔗渣的液化

首先将蔗渣加入装有机械搅拌和冷凝装置的三颈烧瓶内, 预热至规定温度。将碳酸乙烯酯和作为催化剂的浓硫酸按照一定比例混合后, 加到预热好的反应烧瓶中并开始计时, 反应至规定时间后用冷水冷却终止反应, 并测定其液化产物的性质。

## 1.3 液化产物性质的测定

**1.3.1 残渣率** 残渣率的测定参照 Yao 等的方法<sup>[7]</sup>。称取样品 1 g 左右 (精确到 0.000 1 g), 加入约 20 mL 80% (质量分数) 1,4-二氧六环水溶液, 用磁力搅拌器充分搅拌 4 h 以上, 用折叠滤纸过滤, 再用上述二氧六环水溶液洗涤滤渣。将滤渣和滤纸于 105 °C 烘干至恒重, 用下式计算残渣率:

$$\text{残渣率} = (\text{残渣质量} / \text{样品质量}) \times (\text{反应物质量之和} / \text{植物原料质量}) \times 100\%$$

**1.3.2 羟值和酸值** 酸值以中和 1 g 样品中的酸所需的 KOH 毫克数表示, 用电位滴定法测定<sup>[7]</sup>。电位的变化用配有 E-201-C 有机玻璃电极的 PH-3C 精密酸度计测定。滴定中和体积由中和曲线微分作图法得到。

羟值定义为 1 g 试样中含的羟基乙酰化消耗的乙酸酐所对应的 KOH 毫克数。将 12.7 mL 乙酸酐与 100 mL 吡啶混合配成乙酰化试剂。用分析天平称取适量样品于干燥洁净的锥形瓶中, 用移液管加入 20 mL 乙酰化试剂, 连接冷凝管, 于沸腾的水浴中加热 2 h, 稍冷却后加入 50 mL 蒸馏水淋洗冷凝器, 采用电位滴定法滴定, 中和体积由中和曲线微分作图法得到。同时做空白实验。根据定义, 羟值按下式计算:

$$Y = 56.1(V_0 - V_1)C / m + A$$

式中:  $Y$ —羟值, mg/g;  $V_0$ —空白滴定所需的 KOH 的体积, mL;  $V_1$ —回滴乙酰化溶液所用的 KOH 的体积, mL;  $C$ —KOH 的浓度, mol/L;  $m$ —样品质量, g;  $A$ —样品的酸值, mg/g

**1.3.3 红外光谱** 用北京光学仪器厂 WQF-410 型 FT-IR 红外光谱仪分析。固体样品采用 KBr 压片法, 液体样品采用反射法。

**1.3.4 GPC 分析** 液态产物的相对分子质量 ( $M_w$ ) 及其分布在 Waters ALC/GPC 515 凝胶色谱仪上用 Ultrastaygel 103 柱测定, 柱温 40 °C, 流动相为 THF, 用窄分布聚苯乙烯标样作标定线, 用 Waters 410 示差检测器检测浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件对蔗渣液化反应的影响

**2.1.1 催化剂用量的影响** 木质素在酸性条件下液化降解生成的自由基中间产物极易偶联生成残渣<sup>[6]</sup>, 导致残渣率的上升。由图 1(a) 可以看出催化剂的用量对液化反应条件有着很大的影响。在 150 °C, 液固比值为 4 的条件下随着催化剂的加入, 液化反应有明显的改善, 催化剂用量为 1% 时, 残渣率呈直线下降, 说明反应为一级反应。而当催化剂用量为 3% 和 4% 时, 反应初期残渣率下降很快, 而后期残渣率逐渐增加, 且催化剂用量为 4% 时后期残渣率增加更快。这是由于液化反应是降解和缩合相互竞争的反应, 反应初期以植物纤维原料的溶解和水解为主, 残渣主要是未发生反应的原料。随着反应的进行, 体系中降解的中间产物自由基含量逐渐增加, 这些自由基易于发生偶合, 生成不溶性的沉淀。反应后期缩合反应逐渐成为主要反应, 从而导致残渣率的回升<sup>[13]</sup>。硫酸催化剂不仅对降解反应, 而且对缩合反应也起了促进作用。因此, 液化反应的催化剂用量以 3% 为宜。

**2.1.2 液固比的影响** 液固比是指液化反应中液化试剂与植物原料的质量比。在液化反应中, 液化试剂不仅可以对植物原料进行溶解, 促进植物原料在液化试剂中的溶解, 而且可以通过同液化反应中间产物结合而抑制液化反应中间产物再缩合, 降低残渣率。碳酸乙烯酯是一种优良的质子给体。它可以有效地封闭液化反应中木质素降解生成的自由基, 抑制其缩合, 并且在酸性条件下可以放出 CO<sub>2</sub> 而生成乙二醇<sup>[12]</sup>。向蔗渣的分子结构中引入乙二醇结构, 使得蔗渣的液化性能变好。图 1(b) 表明, 在

150℃, 催化剂用量 3% 的条件下液固比越大, 越有利于液化反应的进行。当液固比值达到 4 时, 液化产物残渣率即可降到 4% 以下。但是液固比值为 5 时液化反应的残渣率与液固比值为 4 时基本相同, 说明增加液固比并不能无限地改善液化效果, 过高的液固比反而增加成本。实验表明液固比达到 4 即可满足要求。

**2.1.3 温度的影响** 温度对蔗渣的液化反应起着重要的作用。由图 1(c) 可知, 在液固比值为 4 催化剂用量 3% 条件下, 较低温度范围内 (140~150℃), 液化反应的残渣率先随着反应时间的延长迅速降低, 而后由于缩合反应的加剧而逐渐增加, 并且在相同的反应时间内, 150℃ 时的残渣率均比 140℃ 时要低。当温度进一步升高至 160~170℃ 时, 液化反应的残渣率升高, 并随着反应的进行不断增加, 这表明在较低的温度下升高温度可以促进液化反应的进行, 但过高的温度会导致缩合反应迅速加剧。

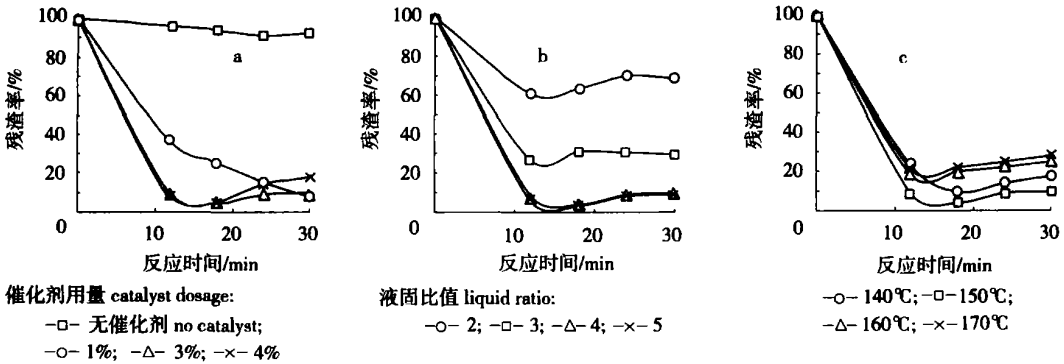


图 1 催化剂用量 (a)、液固比 (b) 和温度 (c) 对蔗渣液化反应残渣率的影响

Fig 1 Effects of catalyst dosage (a), liquid ratio (b) and temp (c) on the residue yields

## 2.2 液化过程中酸值和羟值的变化

液化产物为一多元醇和酚的混合体系, 研究体系中羟值和酸值的变化可以反映出体系中的化学变化, 而且可为继续合成其他高分子材料提供理论依据。

在温度 150℃、液固比 4、催化剂用量 3%, 液化产物羟值和酸值随时间变化规律见图 2。由图 2 可知, 反应初期, 液化产物羟值增大, 酸值基本不变。这说明反应初期植物大分子发生降解反应, 木质素结构单元之间的醚键和酯键断裂, 生成羟基, 而酸主要起催化剂作用, 含量基本不变。随着反应的进行, 酸值略有上升而羟值开始迅速下降, 这是由于反应时间延长导致羟基被氧化成羧基所致, 但是羟值的减少远比酸值的上升来得大, 这是因为反应中生成的羧基进一步消耗羟基生成酯键<sup>[1]</sup>, 随着酯键的增加, 可以观察到反应时间 24 min 以后的液化产物粘度变大。

## 2.3 液化产物及液化残渣的红外表征

**2.3.1 液化产物红外光谱分析** 在 150℃、液固比为 4 催化剂用量为 3%、反应时间 18 min 条件下对蔗渣进行液化。

对液化产物进行红外光谱分析。结果表明, 在 3300~3500  $\text{cm}^{-1}$  的宽峰说明蔗渣液化产物为一多羟基体系, 2931 和 2962  $\text{cm}^{-1}$  出现代表甲基和亚甲基的吸收峰, 1800  $\text{cm}^{-1}$  处的双峰系由碳酸乙烯酯的双重酯键耦合产生的, 在 1608、1510 和 1458  $\text{cm}^{-1}$  处出现苯环特征峰, 1116  $\text{cm}^{-1}$  出现代表甲氧基的吸收峰。说明蔗渣液化后木质素基本上已转移至液相中。1000~1200  $\text{cm}^{-1}$  处的双峰说明产物中有不对称醚键结构, 因此产物为一聚醚酯多羟基结构。

**2.3.2 液化残渣的红外光谱** 在与上述相同条件下, 蔗渣与液化残渣的红外图谱的比较见图 3。由图 3

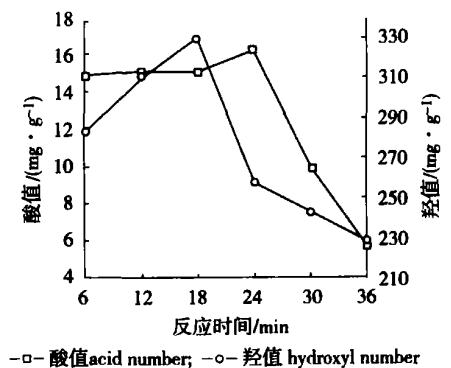


图 2 液化产物羟值和酸值随反应时间的变化  
Fig 2 Hydroxyl number and acid number of liquefaction mixture vs. time

可以看出, 反应进行到 6 min 时,  $1100\sim 1400\text{ cm}^{-1}$  处的蔗渣木质素上不同取代的苯环的特征谱带依然存在, 但强度减弱, 说明蔗渣中的木质素已经开始液化, 但液化反应进行得不够彻底; 当反应进行到 18 min 时, 该处的谱带基本消失。并且随着反应的进行,  $1510\text{ cm}^{-1}$  处苯环的特征峰强度逐渐减弱, 说明蔗渣所含的木质素基本完全液化, 液化反应基本完成, 反应时间比文献报道的蔗渣在聚乙二醇中的液化时间缩短了 90%<sup>[11]</sup>。

#### 2.4 液化产物的相对分子质量 ( $M_w$ ) 及其分布

蔗渣液化至不同阶段产物的凝胶渗透色谱图见图 4。从图 4 可观察到两个峰, 表明液化产物包括高  $M_w$  和低  $M_w$  两个级分。各个谱图中, 对应的色谱峰位置很接近, 说明反应进行到不同的阶段, 液化产物对应级分的  $M_w$  差别较小。但是, 液化产物两个级分的峰面积之比随着反应的进行发生变化, 反应进行到 6 min 所得产物的高  $M_w$  和低  $M_w$  的峰面积比为 0.63, 反应进行到 18 min 时为 0.55, 进行到 30 min 时为 0.72。这说明在液化反应的过程中, 降解和缩合同时存在。在反应前期, 降解反应占主导地位, 液化产物中高  $M_w$  部分的含量低, 低  $M_w$  部分的含量高; 反应后期, 缩合反应占主导地位, 液化产物中的高  $M_w$  量部分的含量增加, 低  $M_w$  部分的含量降低。

#### 2.5 液化产物的用途

液化产物同市售 E 44 型环氧树脂及三乙烯四胺按 50:50:10 或 40:60:1 的比例混合后可以用来制备环氧树脂粘合剂。在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  下固化 2 h 依照 GB 7124-86 测得其剪切强度可达到 20 MPa, 而 E 44 型环氧树脂同三乙烯四胺按照环氧值计算的比例混合, 在相同条件下固化, 剪切强度为 7 MPa。利用蔗渣液化产物制备的环氧树脂粘合剂的粘合强度优于单纯的 E 44 型环氧树脂。

### 3 结论

蔗渣在碳酸乙烯酯中以硫酸为催化剂, 可快速液化。反应 18 min 后, 残渣率即可下降到 3%, 液化反应的时间为在聚乙二醇中液化反应时间的 1/10。液化产物为一聚醚酯多羟基体系, 羟值为  $220\sim 330\text{ mg/g}$  可以用来制备环氧树脂粘合剂。

#### 参考文献:

- [1] LEE S H, YOSHIOKA M, SHIRAIISHIN. Preparation and properties of phenolated com bran (CB) phenol/formaldehyde cocondensed resin [J]. J Appl Polym Sci 2000, 77(13): 2901-2907.
- [2] LEE S H, YOSHIOKA M, SHIRAIISHIN. Liquefaction of com bran (CB) in the presence of alcohols and preparation of polyurethane foam from its liquefied polyol [J]. J Appl Polym Sci 2000, 78(2): 319-325.
- [3] YAO Y G, YOSHIOKA M, SHIRAIISHIN. Soluble properties of liquefied biomass prepared in organic solvents I. The soluble behavior of liquefied biomass in various diluents [J]. Mokuzaigakkaishij 1994, 40(2): 176-184.
- [4] LIN L Z, YOSHIOKA M, YAO Y G, et al. Liquefaction of wood in the presence of phenol using phosphoric acid as a catalyst and the flow properties of the liquefied wood [J]. J Appl Polym Sci 1994, 52(11): 1629-1636.
- [5] YAO Y G, YOSHIOKA M, SHIRAIISHIN. Rigid polyurethane foams from combined liquefaction mixtures of wood and starch [J]. Mokuzaigakkaishij 1995, 41(7): 659-668.
- [6] YAO Y G, YOSHIOKA M, SHIRAIISHIN. Water-absorbing polyurethane foams from liquefied starch [J]. J Appl Polym Sci 1996, 60(7): 1939-1949.
- [7] YAO Y G, YOSHIOKA M, SHIRAIISHIN. Combined liquefaction of wood and starch in a polyethylene glycol/glycerin blended solvents [J].

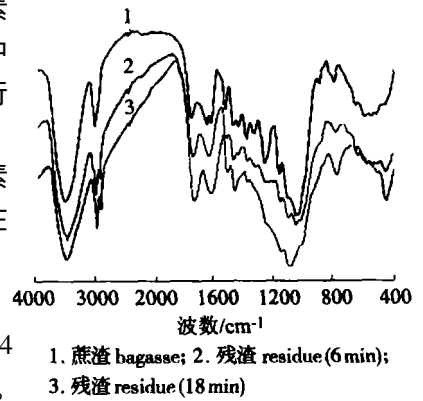


图 3 液化残渣与蔗渣的红外光谱  
Fig 3 IR spectra of liquefaction residue at different reaction time

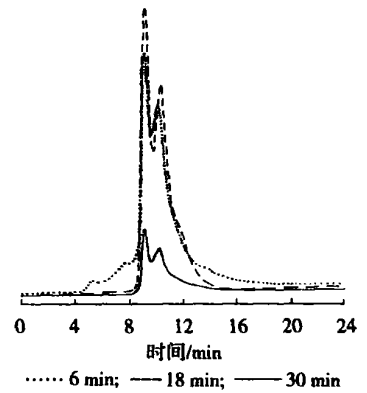


图 4 蔗渣不同液化时间所得产物的 GPC 谱图  
Fig 4 GPC diagrams of the liquefied bagasse obtained at different times of liquefaction

- Mokuzai Gakkaishu 1993 39(8): 930-938.
- [8] LN L Z, YAO Y G, YOSHIOKA M, *et al.* Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts I. Structural characterization of the reaction products [J]. Holzforschung 1997, 51(4): 316-324
- [9] LN L Z, YAO Y G, YOSHIOKA M, *et al.* Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts . Reaction pathway [J]. Holzforschung 1997, 51(4): 325-332
- [10] LN L Z, YAO Y G, YOSHIOKA M, *et al.* Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts . Multi-condensation [J]. Holzforschung 1997, 51(4): 333-337
- [11] 戈进杰, 吴睿, 邓葆力, 等. 基于甘蔗渣的生物降解材料研究 (1) 甘蔗渣的液化反应和聚酯多元醇的制备 [J]. 高分子材料科学与工程, 2003 19(2): 194-198
- [12] YAMADA T, ONO H. Rapid liquefaction of lignocellulosic waste by using ethylene carbonate [J]. Bioresource Technol 1999 70(1): 61-67.
- [13] DEM A. Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reaction of biomass [J]. Energy Conversion Management 2000, 41(6): 633-646.

(上接插页 6)

## 美国《E》收录本刊 2004 年发表的文章题录

文章题目	作者姓名	年(期):页	EI 登录号
载硫活性炭微波辐照解吸研究	宁平,等	2004, (3): 65-68	EI P04468459885
中华猕猴桃种子不饱和脂肪酸的成分分析及其萃取工艺研究	王金秋,等	2004, (3): 69-72	EI P04468459886
蒙旦树脂醇类生物活性物质的研究	李宝才,等	2004, (3): 73-77	EI P04468459887
蓖麻油性聚氨酯树脂的合成与性能的研究	瞿金清,等	2004, (3): 78-82	EI P04468459888
交联羧甲基魔芋葡甘聚糖微球的制备与表征	罗立新,等	2004, (3): 83-86	EI P04468459889
二次纤维酶水解生成葡萄糖的研究	杭志喜	2004, (3): 87-90	EI P04468459890
大枣渣多糖制备工艺的研究	杨云,等	2004, (3): 91-94	EI P04468459891
碳源和氮源对白腐菌 <i>Sarodon apparatus</i> 合成脂肪酶的影响 (英文)	勇强,等	2004, (4): 1-6	EI P05058816051
纤维素酶系组成对二次纤维形态与表面结构的影响	景宜,等	2004, (4): 7-10	EI P05058816052
中国南海红树林真菌 252 <sup>d</sup> 和 1850 <sup>d</sup> 中的鞘氨醇类代谢产物	朱峰,等	2004, (4): 11-14	EI P05058816053
松脂贮存过程的褐变作用及漂洗方法	陈小鹏,等	2004, (4): 15-19	EI P05058816054
改性松香脂环氧树脂的机械性能及其影响因素分析	孔振武,等	2004, (4): 20-22	EI P05058816055
苦楝提取物的提取及其抑菌活性的研究	姜萍,等	2004, (4): 23-27	EI P05058816056
木质素磺酸钙的络合性能研究	庞煜霞,等	2004, (4): 28-32	EI P05058816057
超临界 CO <sub>2</sub> 萃取赖百当及其化学成分研究	朱凯,等	2004, (4): 33-36	EI P05058816058
循环冷却水中木质素磺酸盐对细菌繁殖的影响	楼宏铭,等	2004, (4): 37-40	EI P05058816059
耐碱芽孢杆菌 YNU CCTCRQ1 木聚糖酶及其产生菌的系统发育分析	李文鹏,等	2004, (4): 41-44	EI P05058816060
光敏催化氧化 β-蒎烯制备桃金娘烯醛	欧阳玉祝,等	2004, (4): 45-48	EI P05058816061
磷酸活化法制备木质活性炭研究	张会平,等	2004, (4): 49-52	EI P05058816062
用 β-蒎烯为原料合成高纯度对异丙基苯酚	姜红宇,等	2004, (4): 53-55	EI P05058816063
炭化过程中竹材内部形态结构的变化	左宋林,等	2004, (4): 56-60	EI P05058816064
板栗壳提取物抑菌作用研究	李云雁,等	2004, (4): 61-64	EI P05058816065
树脂吸附法分离高纯度多酚新工艺研究	陈龙胜,等	2004, (4): 65-67	EI P05058816066
武当山地区盾叶薯蓣薯蓣苷元含量及生物特性的相关性研究	杭悦宇,等	2004, (4): 68-72	EI P05058816067
超声波法从罗汉果渣中提取碱木质素的研究	潘英明,等	2004, (4): 73-76	EI P05058816068
酶法提取虎杖中白藜芦醇新工艺研究	向海艳,等	2004, (4): 77-80	EI P05058816069
挤压对麦精纤维结构和固态发酵过程中 pH 值影响的研究 (英文)	张礼星,等	2004, (4): 81-86	EI P05058816070
微波协同提取柚皮果胶的条件优化研究	龚盛昭,等	2004, (4): 87-90	EI P05058816071
超临界 CO <sub>2</sub> 萃取沙棘油的研究	程康华,等	2004, (4): 91-93	EI P05058816072
茶多酚银、茶多酚锌配合物抗氧化活性的研究	李华,等	2004, (4): 94-98	EI P05058816073

(下转 99 页)