

# 玉米秸秆磷酸催化液化工艺研究

谭忠鹤, 张起凯, 赵杉林, 李 萍

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘 要:**在高压反应釜中,使用浓磷酸作为催化剂,聚乙二醇<sup>400</sup>作为液化剂将玉米秸秆液化并得到其液化产物。利用单因素实验及正交实验研究反应时间、反应温度、催化剂用量和液固比(聚乙二醇<sup>400</sup>与玉米秸秆的质量比)对液化反应的影响。结果表明:在反应时间为 60 min,反应温度为 150℃,催化剂用量为 3%,液固比为 5:1时,残渣率为 8.6%,液化率为 91.4%。通过FT-IR对玉米秸秆以及液化产物的结构进行表征,证明了反应过程中生成了大量的羟基。

**关键词:**催化液化;浓磷酸;聚乙二醇<sup>400</sup>

**中图分类号:**S 216.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-0009(2011)21-0045-03

随着石化能源尤其是石油资源的不断减少以及全球生态环境的日益恶化,发展生物质这种可再生能源替代传统的石油化工产品显得尤为重要。生物质催化液化作为一项能有效转化生物质资源的技术,受到了各国研究学者的广泛关注<sup>[1-3]</sup>。经过长时间的探索研究,研究人员使用了浓硫酸作为催化剂,苯酚、环碳酸盐作为液化剂来液化生物质原料<sup>[4]</sup>。但在上述催化液化方法中,虽然取得了良好的液化效果,但由于浓硫酸对设备的腐蚀性、成本比较高等问题,难以实现大规模工业化<sup>[5]</sup>。现采用中强酸浓磷酸作为催化剂,聚乙二醇<sup>400</sup>(PEG<sup>400</sup>)作为液化剂,低温常压下,将玉米秸秆液化成一种新型的高分子材料。这种高分子材料富含大量的羟基,可以作为化工生产原料。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

玉米秸秆取自辽宁省抚顺市高湾农场,将其剪成 1~2 cm 细块,经粉碎后,筛至 40~60 目粉末,在 100℃下干燥 12 h,置于干燥器中备用;聚乙二醇<sup>400</sup>、浓磷酸、1,4-二氧六环均为分析纯。

### 1.2 试验方法

**1.2.1 玉米秸秆的液化** 取 3 g 玉米秸秆,放入反应釜中,然后按比例加入液化剂 PEG<sup>400</sup> 以及催化剂浓磷酸进行液化反应,搅拌器恒速搅拌至设定温度开始计时,反应到设定的时间后,开始通冷却水,待温度降至室温,将液化产物倒入烧杯中,用 20 mL 的 1,4-二氧六环与水的混合液(1,4-二氧六环:水=4:1,体积比)冲洗反应釜 3 次,并倒入液化产物烧杯中。

**1.2.2 液化率的测定** 将液化产物用 1,4-二氧六环与水的混合液(1,4-二氧六环:水=4:1,体积比)充分溶解。然后使用已恒重过的滤纸将此溶液进行减压抽滤,并用 1,4-二氧六环与水的混合液反复冲洗残渣,至滤液呈无色。将残渣与滤纸放入 100℃的烘箱内干燥 20~24 h 至恒重。取出后称重,计算液化率。残渣率  $a(\%) = [m(\text{总}) - m(\text{滤纸}) / m(\text{秸秆})] \times 100\%$ ;液化率  $b(\%) = 1 - a$ 。其中: $m(\text{总})$ 为残渣与滤纸的总重量(g); $m(\text{滤纸})$ 为滤纸的重量(g); $m(\text{秸秆})$ 为秸秆质量(g)。

**1.2.3 液化产物结构表征** 在 WQF-510 型傅里叶变换红外光谱上,利用压片法及涂片法进行测试对比。

## 2 结果与分析

### 2.1 单因素实验

**2.1.1 反应时间对液化试验的影响** 当液固比为 5:1、反应温度 150℃、催化剂用量为总质量的 3%时,由图 1 可知,随着时间的延长,液化率逐渐增加。当反应 60 min 时,液化率达到 91.4%。但反应达到 80 min 时,液化率为 88.2%,有略微减小的趋势。这是因为在反应 20 min 时,反应时间比较短,液化反应不完全,液化率低。随着反应时间的不断增加,液化反应完全,液化率高。但反应时间一旦过长,就会产生一系列复杂的副反应如聚合反应,液化率降低。

**2.1.2 反应温度对液化试验的影响** 当液固比为 5:1、反应时间 60 min、催化剂用量为总质量的 3%时,由图 2 可知,温度对液化率的影响比较大,随着温度的升高,液化率明显变高。但是当温度进一步升高时,液化率却有略微的下降,这可能是出现了高温炭化的现象,造成液化率降低。

**2.1.3 液固比对液化试验的影响** 液固比即在液化反应中所使用的聚乙二醇<sup>400</sup>与玉米秸秆粉末的质量比。当反应温度 150℃、反应时间 60 min、催化剂用量为总质量的 3%时,由图 3 可知,当液固比为 1:1 时,液

第一作者简介:谭忠鹤(1986-),男,满族,辽宁抚顺人,在读硕士,现主要从事催化反应方面的研究工作。

基金项目:辽宁省教育厅资助项目(2007T105)。

收稿日期:2011-08-15

化率仅有 11.2%,这是因为液化剂无法完全浸泡秸秆粉末,反应无法进行。随着液固比的不断增加,越有利

于液化反应的进行,液化率越高。但是过高的液固比对液化率的影响并不明显,同时增加了液化的成本。

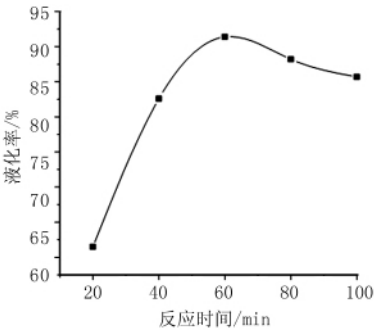


图 1 反应时间对液化试验的影响

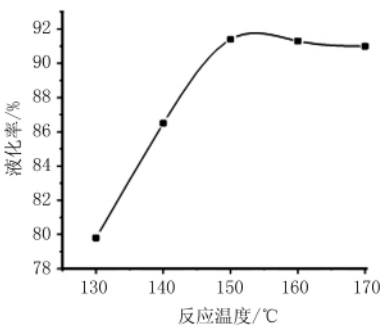


图 2 反应温度对液化试验的影响

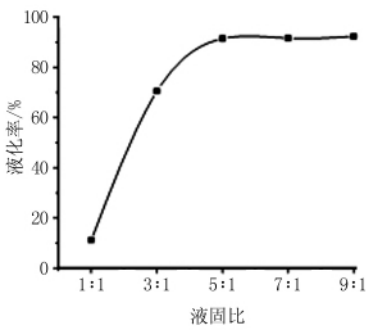


图 3 液固比对液化试验的影响

2.1.4 催化剂用量对液化反应的影响 当液固比为 5:1、反应时间 60 min、反应温度 150℃时,由图 4 可知,当催化剂用量为 0.5%时,液化率较低,随着催化剂用量的不断增加,液化率明显升高。但当催化剂用量达到 4%时,液化率却有略微降低,原因可能是过高的催化剂用量致使产生一些复杂的副反应,致使液化率降低。

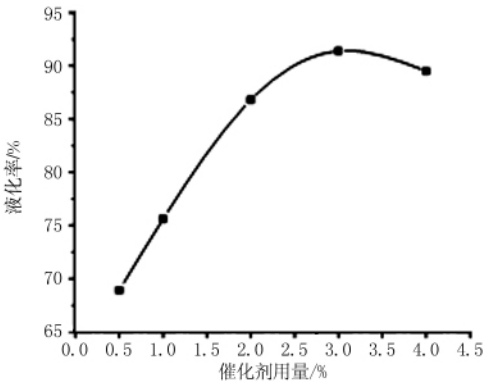


图 4 催化剂用量对液化试验的影响

2.2 玉米秸秆液化反应最佳工艺的确定

根据单因素实验数据,以反应时间、反应温度、液固比、催化剂用量作为影响因素,分别选取 3 个水平进行正交实验,以液化率作为指标,来确定玉米秸秆液化反应的最佳工艺条件。正交实验因素水平  $L_9(3^4)$  见表 1,结果分析见表 2。由表 2 可知,根据极差的大小可以得到影响因素的大小为  $C>B>D>A$ ,即液固比>反应温度>催化剂用量>反应时间。同时可知,反应的优化水平组合为  $C_2B_2D_2A_2$ ,即液固比为 5:1,反应温度为 150℃,催化剂用量为 3%,反应时间为 60 min。

表 1 正交实验因素水平

水平	A 反应时间/min	B 反应温度/℃	C 液固比	D 催化剂用量
1	40	140	2:1	2
2	60	150	3:1	3
3	80	160	4:1	4

表 2 正交实验结果分析

	A	B	C	D	液化率/%
1	1	1	1	1	43.39
2	1	2	2	2	86.55
3	1	3	3	3	85.37
4	2	1	2	3	85.21
5	2	2	3	1	86.35
6	2	3	1	2	72.39
7	3	1	3	2	84.57
8	3	2	1	3	72.37
9	3	3	2	1	84.93
$K_1$	215.31	213.17	188.15	214.67	
$K_2$	243.95	245.27	256.69	243.50	
$K_3$	241.87	242.68	256.29	242.95	
R	28.64	32.09	68.54	28.84	

2.3 红外谱图分析

由图 5 可知,玉米秸秆液化产物在 2 900 和 3 400  $\text{cm}^{-1}$  处有强吸收峰,说明反应生成大量的羟基。秸秆液化产物在 1 650  $\text{cm}^{-1}$  处出现吸收峰,1 650  $\text{cm}^{-1}$  代表酯类中的  $\text{C}=\text{O}$  键,表明反应生成了酯类物质。这也解释了在反应到一定程度后液化率降低的现象。而在

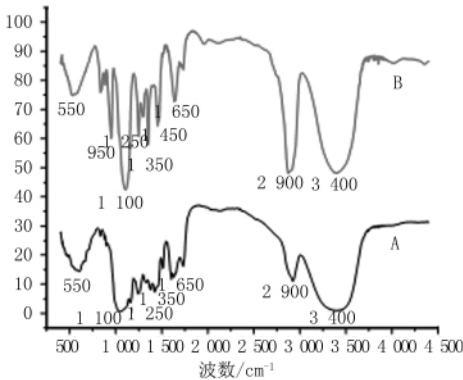


图 5 红外谱图分析

# 薄皮木种子萌发特性研究

焦云红<sup>1</sup>, 付伟<sup>1</sup>, 张帅<sup>1</sup>, 王艳霞<sup>2</sup>, 王付民<sup>2</sup>, 王秀君<sup>2</sup>

(1. 邯郸学院 生物科学系, 河北 邯郸 056005; 2. 邯郸市园林局, 河北 邯郸 056002)

**摘 要:**以薄皮木当年种子为试材,研究了相对含水量、基质、盐胁迫和 pH 值等因素对其种子萌发的影响,以期为薄皮木引种驯化和开发利用提供理论依据。结果表明:基质含水量为 26.67%时,发芽率和发芽势最高,分别达到 30%和 20%;薄皮木种子具有广泛的土壤适应性,以沙子、蛭石混合物(比例 1:1)作萌发基质最为适宜;当 NaCl 浓度为 0.5 mol/L 时,种子萌发率最高为 43.43%;在 pH 3.0~11.0 范围内均可萌发。

**关键词:**薄皮木;种子;发芽率;发芽势

**中图分类号:**S 688 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0009(2011)21-0047-03

薄皮木(*Leptodermis oblonga* Bge.)为茜草科野丁香属落叶小灌木。在我国华北广泛分布,生于山坡、路边等向阳处。花无梗,花冠淡紫红色,漏斗状,常 3~7 朵簇生枝顶。花期 6~9 月,果期 10 月<sup>[1]</sup>。薄皮木植株矮小,花枝繁多,是一种极具观赏价值的野生乡土植

物,可作为园林绿化树种或盆景材料<sup>[2]</sup>。目前国内有关薄皮木的研究报道甚少,尚未见到有关薄皮木种子萌发的研究报道。现通过研究不同相对含水量、基质、盐胁迫和 pH 值等因素对薄皮木种子萌发的影响,探讨其萌发特性,以期为薄皮木引种驯化和开发利用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

薄皮木种子为 2009 年 10 月从邯郸市园林局南苗

第一作者简介:焦云红(1968-),女,本科,副教授,现主要从事资源植物研究工作。E-mail:jyhw@126.com。

收稿日期:2011-08-11

1 250 与 1 450  $\text{cm}^{-1}$  处出现的吸收峰分别代表了 O-H 键的弯曲振动和平面形变,也可以说明反应中生成了羟基。在 950  $\text{cm}^{-1}$  处出现吸收峰则说明反应过程中生成了碳水化合物。

## 3 结论

在浓磷酸作催化剂,聚乙二醇<sup>400</sup>作液化剂的条件下,秸秆液化反应可以进行,且反应的最佳工艺条件为:反应温度 150℃,反应时间 60 min,液固比 5:1,催化剂用量 3%。在此条件下,液化率为 91.4%。

## 参考文献

- [1] 余雕,耿增超. 农业秸秆生物质转化利用的研究进展[J]. 西北林学院学报, 2010, 25(1): 157-161.
- [2] 董稼的,吕麟华,廖天录,等. 植物生物质能化学转化技术研究进展[J]. 畜牧与饲料科学, 2010, 15: 77-82.
- [3] Lee S H, Yoshioka M, Shiraishi N. Liquefaction and product identification of corn bran(CB)in phenol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78: 311-318.
- [4] 梁英,梁凌云,徐凤英,等. 玉米秸秆液化工艺研究[J]. 安徽农业科学, 2009, 37(27): 13428-13429.
- [5] 梁凌云. 秸秆热化学液化工艺和机理的研究[D]. 北京: 中国农业大学, 2005.

## Study on the Catalyzed Liquefaction Used Phosphoric Acid of Corn Stalk

TAN Zhong-he, ZHANG Qi-kai, ZHAO Shan-lin, LI Ping

(Institute of Petrochemical Technology, Liaoning Shihua University, Fushun, Liaoning 113001)

**Abstract:** In the high pressure reactor, corn straw was liquefied by polyethylene glycol 400(PEG<sup>400</sup>) with phosphoric acid as catalyst. The effects of reaction time, reaction temperature, catalyst dosage and liquid/solid (Mass ratio of polyethylene glycol<sup>400</sup> and corn stalk) were investigated by single-factor test and orthogonal test. The results showed that reaction temperature of 150℃, reaction time 60 min, the catalyst dosage 3% and liquid/solid of 5:1 were ideal conditions for the reaction under which the residue content was 8.6%. The IR spectra of corn stalk and liquefaction product were analyzed, which showed that large number of hydroxyl were generated in the liquefaction.

**Key words:** catalytic liquefaction; phosphoric acid; polyethylene glycol<sup>400</sup>