

非离子型表面活性剂对甘蔗渣在二甘醇/甘油溶剂中液化的影响^{*}

Effects of Non-ionic Surfactants on the Liquefaction of Bagasse in Glycerol/ Diethylene Glycol System

吴学众, 李检秀, 师德强, 李秉正

WU Xue-zhong, LI Jian-xiu, SHI De-qiang, LI Bing-zheng

(广西科学院非粮生物质酶解国家重点实验室, 国家非粮生物质能源工程技术研究中心, 广西生物质炼制重点实验室, 广西南宁, 530007)

(State Key Laboratory of Non-Food Biomass and Enzyme Technology, National Engineering Research Center for Non-Food Biorefinery, Guangxi Key Laboratory of Biorefinery, Guangxi Academy of Sciences, Nanning, Guangxi, 530007, China)

摘要: 将甘蔗渣在二甘醇/丙三醇溶剂体系下液化, 考察非离子型表面活性剂(NIS): OP-10, OP-15, AEO-9, AEO-15, Tween-85, Tween-80, Span-60 对液化的促进作用。结果 AEO-15 对提高甘蔗渣液化转化率效果最明显, 相对于未使用 AEO-15 的液化体系, 残渣率降低 36.2%, 液化产物羟值提高 37.7%, 重均分子量上升 18.8%, 液化产物分子量分布更佳, 液化产物聚合分散度降低 11.3%; 而 OP-10 对液化中间产物在试剂体系中的分散溶解效果最好, 液化最终产物羟值提高 96%, 达到 791 mgKOH/g。这说明, NIS 可以提高液化试剂对甘蔗渣的渗透能力, 增强液化产物在液化试剂体系中的分散溶解, 已经显著改善了甘蔗渣在二甘醇/甘油溶剂体系中的液化程度, 液化效果接近或超过了甘蔗渣在聚乙二醇/甘油溶剂体系中的液化效果。

关键词: 甘蔗渣 液化 甘油 二甘醇 非离子型表面活性剂

中图分类号: TQ323.8 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2011)03-0238-04

Abstract: Bagasse could be liquefied into bio-polyols in the glycerol/diethylene glycol solvent system by the catalyst of sulfuric acid, but its conversion was not as effective as in polyethylene glycol/glycerol system. The liquefaction efficiency was highly improved by the addition of surfactants into the liquid solvents system. The effects of the composition of liquid solvent, the surfactant dosage, the liquefaction time and the surfactant types on the liquefaction efficiency were investigated. Among all the investigated surfactants, such as OP-10, OP-15, AEO-9, AEO-15, Tween-80, Tween-85 and Span-60, AEO-15 had the best performance in the liquefaction efficiency of bagasse in the system of glycerol/diethylene glycol. The residue rate of liquefied product decreased 36.2%, the hydroxyl value increased 37.7%, and the polydispersity cut down 11.3% compared with the control sample. Surfactant OP-10 had the best efficiency in enhancing the dispersing and dissolving of liquefied intermediate product and the hydroxyl value of liquefied product reached 791 mg KOH/g. These results demonstrated that the non-ionic surfactant could enhance the permeability of reagent to bagasse, increase the dispersing and dissolving of liquefied intermediate product and improve the efficiency of bagasse liquefaction in diethylene glycol/glycerol solvent system significantly.

Key words: bagasse, liquefaction, glycerol, diethylene glycol, surfactants

收稿日期: 2011-01-07

作者简介: 吴学众(1976-), 男, 助理研究员, 主要从事植物纤维化学及生物质基化学品研究。

^{*}广西青年科学基金项目(2009BM2021)、广西自然科学基金项目(0991006Z)、广西科学院基金项目(08YJ16SW06、10YJ25SW08)资助。

制糖业是广西支柱产业之一, 每年会产生大量的甘蔗渣。2009~2010 年榨季, 广西约产甘蔗 7500 万

吨, 占全国的 65%^[1], 产生甘蔗渣 850 万吨(绝干)。目前甘蔗渣主要作为锅炉燃料、造纸原料或者用于人造板生产。但是随着科学技术的进步和生物质炼制技术的发展, 甘蔗渣也可以用于高附加值产品或化学品的生产。液化是一种将蔗渣转化成为化工原料的有效方法, 甘蔗渣液化成的生物质基多元醇, 含有大量的活性羟基, 可用于替代聚醇生产聚氨酯, 而聚氨酯因其卓越的隔热性能、机械性能、声学性能和电学性能等, 被广泛应用于国民经济发展的各个领域。常用的多羟基醇液化溶剂为聚乙二醇(PEG-400)和甘油的混合物, 且聚乙二醇用量远高于甘油^[2~5]。甘油具有较低的价格, 而聚乙二醇价格高昂(16500 元/吨), 导致液化所得的生物质基多元醇价格较高。若试图减少聚乙二醇在液化试剂中的比例, 则因甘油对植物纤维原料及其液化产物溶解性能较差, 使得液化效果不理想。

本文将甘蔗渣在二甘醇/丙三醇溶剂体系下液化, 并考察非离子型表面活性剂(NIS): OP-10, OP-15, AEO-9, AEO-15, Tween-85, Tween-80, Span-60, 对液化的催进作用。

1 实验部分

1.1 实验原料

甘蔗渣来自凭祥市才源糖厂。使用前粉碎过筛, 所得 20~80 目筛分于 105±2℃干燥过夜, 密封保存备用。其他试剂如聚乙二醇 400、聚乙二醇 300、二甘醇(一缩二乙二醇)、甘油(丙三醇)、二氧六环、浓硫酸、吡啶、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸氢钾均为分析纯, 凝胶渗透色谱用四氢呋喃为 HPLC 纯。所有 NIS 试剂均由天津浩元精细化工集团有限公司生产。

1.2 液化方法

将甘蔗渣、液化试剂、催化剂和非离子型表面活性剂按一定比例加入带有机械搅拌、温度计和回流冷凝装置的三口烧瓶中, 在油浴中加热到预定温度, 反应至预定时间, 即停止加热并将反应瓶自然冷却到室温, 液化产物保存于带磨口塞的三角瓶中。通用液化条件: 液固比 4:1(W:W), 催化剂浓硫酸用量 1%(对全物料, 包括甘蔗渣及液化溶剂), 液化温度 150℃, 搅拌器转速 200r/min。液化时间及非离子型表面活性剂种类及用量随实验目的而变化。

1.3 液化产物分析与表征

1.3.1 液化产物残渣率的测定

残渣率的测定按 Yao 等^[6]报道的方法进行。在具塞三角瓶中精确称取(精确到 0.0001g)液化产物 1.5g, 加入二氧六环-水溶液(V/V, 80/20)30ml, 混合

溶液磁力搅拌 4h 后, 用已洗净干燥(105℃)且恒重称量好的坩埚过滤器抽滤, 并用 60ml 二氧六环-水溶液洗涤。将坩埚过滤器于通风干燥箱在 105℃干燥 6h 以上, 恒重, 称量。残渣率按下式计算:

$$\text{残渣率} = \frac{\text{坩埚连同残渣的质量} - \text{坩埚的质量}}{\text{称量的样品质量}} \times$$

$$\frac{\text{反应物质量之和}}{\text{甘蔗渣质量}} \times 100\%。$$

1.3.2 液化产物羟值的测定

液化产物的羟值按照 GB12008.3-89 测定。称量液化产物样品 1~1.5g(精确到 0.0001g)于 100ml 磨口圆底烧瓶中, 再加 25ml 酰化试剂(由 116g 邻苯二甲酸酐溶于 700ml 吡啶配制而成), 摇动瓶子, 使样品溶解, 接上冷凝管, 并用吡啶封口。在 115℃下回流 1h 后, 终止反应, 冷却至室温, 用适量吡啶冲洗冷凝管, 将最终反应产物转入 250ml 的烧杯中, 用 1mol/L NaOH 标准溶液滴定, 滴定到电位突变点。用同样方法另做空白实验。通过下面的公式计算样品的羟值:

$$\text{羟值} = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 56.1}{m}$$

式中, V_1 是空白滴定时 NaOH 标准溶液的用量(ml), V_2 是试样滴定时 NaOH 标准溶液的用量(ml), c 是 NaOH 标准溶液的浓度(mol/L), m 是试样质量(g), 56.1 是 KOH 的摩尔质量(g/mol)。

1.3.3 液化产物分子量分布的测定

将液化产物用四氢呋喃配制质量百分浓度为 1.25% 的溶液, 静置过夜, 过滤后在 Waters Breeze GPC 1515-2414 凝胶色谱仪上用 Styragel HR-1 和 HR-3 柱测定, 柱温 50℃, RI 检测器, 流动相四氢呋喃, 流速 1ml/min, 用窄分布聚苯乙烯(重均分子量分别为 489、538、891、2780 和 6480)作标定线。

2 结果与分析

2.1 不同液化试剂体系对液化的影响

将甘蔗渣分别在表 1 所示试剂体系中液化, 通用的液化条件, 液化时间 2.5h, 搅拌转速 200r/min。

由表 1 结果可见, 同样不使用任何表面活性剂, 甘蔗渣在二甘醇/甘油体系中液化残渣率(21.30%)明显高于聚乙二醇/甘油溶剂体系。这是因为较低分子量的聚乙二醇是优良的相际转移分散剂, 本试验中犹以 PEG-300 效果最佳。在加入 0.5% 的非离子型表面活性剂 AEO-15 后, 液化残渣率下降到 13.59%, 完全达到了使用 PEG-400 的液化效果(16.01%)。在其他液化条件不变的情况下, 增加二甘醇的用量比例, 液化残渣率也有明显改善, 已接近

使用 PEG-300 的效果。

表 1 不同液化产物溶剂体系对残渣率的影响

Table 1 Effect of different solvent systems on the residue rate of liquefied product

试剂体系 Solvent system(W : W)	AEO-15 用量 Dosage of AEO-15(%)	残渣率 Residue rate(%)
PEG-400/ 甘油 PEG-400/ Glycerol (1 : 1)	0	16.01
PEG-300/ 甘油 PEG-300/ Glycerol (1 : 1)	0	9.13
甘油/ 二甘醇 Glycerol/ Diethylenegly- col(1 : 1)	0	21.30
甘油/ 二甘醇 Glycerol/ Diethylenegly- col(1 : 1)	0.5	13.59
甘油/ 二甘醇 Glycerol/ Diethylenegly- col(4 : 1)	0.5	16.16
甘油/ 二甘醇 Glycerol/ Diethylenegly- col(2 : 1)	0.5	14.15
甘油/ 二甘醇 Glycerol/ Diethylenegly- col(1 : 2)	0.5	13.87
甘油/ 二甘醇 Glycerol/ Diethylenegly- col(1 : 4)	0.5	11.85

2.2 NIS 种类对液化产物残渣率和羟值的影响

将甘蔗渣在甘油/二甘醇溶剂体系(W : W = 1 : 1)中液化, NIS 用量 0.5%, 通用的液化条件, 液化时间 2.5h, 各 NIS 对液化产物残渣率、羟值以及分子量分布的影响见表 2 和表 3。

表 2 不同溶剂体系对液化产物分子量分布的影响

Table 2 Effect of different solvent systems on the molecular weight distribution of liquefied product

试剂体系 Solvent system (W : W)	AEO-15 用量 Dosage of AEO-15(%)	分子量分布指数 Index of molecular weight distribution			
		Mn	Mw	Mp	Dp
二甘醇/ 甘油 Glycerol/ Diethylenegly- col(1 : 1)	None	205	458	190	2.5278
二甘醇/ 甘油 Glycerol/ Diethylenegly- col(1 : 1)	0.5%	215	544	190	2.2418
PEG-300/ 甘油 PEG-300/ Glycerol (1 : 1)	None	348	770	186	2.2111
PEG-400/ 甘油 PEG-400/ Glycerol (1 : 1)	None	275	595	192	2.1623

由表 2 可见, 不同溶剂体系对液化产物分子量分布影响很大, 相对于 PEG-400/甘油体系, 甘蔗渣在二甘醇/甘油溶剂体系中液化产物分子量分布明显变宽, 重均分子量降低约 23%。在二甘醇/甘油体系加入 0.5% 的 AEO-15, 液化产物分子量分布有较大改善, 已经接近使用 PEG-400/甘油体系的效果。此外, 由表 2 易见, 甘蔗渣在 PEG-300/甘油体系中液化

产物重均和数均分子量都有较大提高, 聚合分散指数与 PEG-400 相当, 显然 PEG-300 对液化产物的分散溶解能力更佳, 是所有已考察体系中最优的。

表 3 不同 NIS 对液化产物残渣率和羟值的影响

Table 3 Effect of different surfactants on the residue rate and hydroxyl value of liquefied product

NIS	液化残渣率 Residue rate (%)	羟值 Hydroxyl value (mg KOH/g)
None	21.30	414
OP-10	19.48	791
OP-15	23.84	473
AEO-9	14.21	562
AEO-15	13.59	570
Tween-85	20.59	473
Tween-80	18.42	546
Span-60	22.43	447

表 3 结果表明, 相对于未使用 NIS 的对照组, 使用 NIS 的各液化残渣率有不同程度的下降, 以 AEO-15 效果最明显, 残渣率相对未使用 NIS 对照组下降了 36.2%; 而液化产物羟值有不同程度的提高, 尤其以使用 OP-10 效果最为明显, 羟值提高了 91%。其原因是 NIS 的加入能够改变固液两相之间的相互作用, 起到润湿、渗透等作用, 从而润胀甘蔗渣, 促进溶剂化反应进程, 使甘蔗渣易于被液化, 因而降低了液化残渣率; 同时 NIS 的加入促进了液化中间产物的分散溶解, 可以减少液化中间产物活性基团的缩合, 所以液化产物羟值得到提高, 在本试验已考察的 NIS 中以 OP-10 分散液化中间产物效果最好。

2.3 AEO-15 用量对液化的影响

溶剂为二甘醇/甘油(W : W = 1 : 1), 通用的液化条件, 液化时间 2.5h, AEO-15 用量对液化产物残渣率和羟值的影响见图 1, 对液化产物分子量分布的影响见表 4。

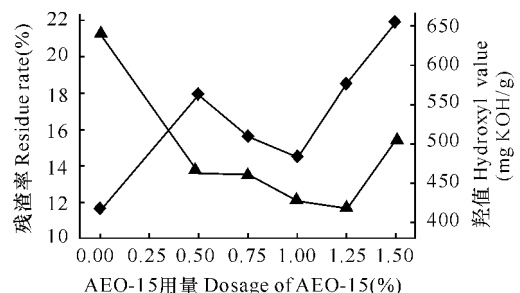


图 1 AEO-15 用量对液化产物残渣率和羟值的影响

Fig. 1 Effect of the dosage of AEO-15 surfactant on the residue rate and hydroxyl value of liquefied product

由图 1 可见, 少量 AEO-15 的加入, 大幅降低了液化残渣率。当 AEO-15 用量为 1.25% 时, 液化残渣率比未使用 NIS 对照组降低了 45.3%。但 AEO-15 用量并不是越多越好, 随着 AEO-15 用量从

1.25%增加到1.5%，残渣率反而上升。这说明增加 AEO-15 用量并不能无限改善液化效果^[7]。

表 4 不同 AEO-15 用量对液化产物分子量分布的影响

Table 4 Effect of dosage of AEO-15 on the molecular weight distribution of liquefied product

AEO-15 用量 Dosage of AEO-15(%)	分子量分布指数 Index of molecular weight distribution			
	\overline{M}_n	\overline{M}_w	M_p	D_p
0.50	205	446	190	2.1747
0.75	209	482	191	2.3090
1.00	209	473	190	2.2600
1.25	210	504	190	2.4016
1.50	209	489	189	2.3353

由图 1 还能看出,加入 0.5% 的 AEO-15,即可将液化产物羟值由 414mgKOH/g 提高到 562mgKOH/g。增加 AEO-15 用量,液化产物羟值整体也呈上升趋势。这表明 NIS 确实可以促进液化中间产物分散溶解,减少液化中间产物活性基团的缩合,从而液化产物羟值较高。至于当 AEO-15 用量在 0.5%~1% 增加时液化产物羟值下降,结合残渣率变化曲线,可以解释为,在此范围内随着 AEO-15 用量上升,甘蔗渣液化得越完全,溶剂化反应进行的越彻底,从而液化溶剂中的羟基反应越完全,虽然甘蔗渣液化产生的活性羟基增多,但是没有溶剂中羟基反应下降剧烈,故总体液化产物羟值反而出现了降低。

由表 4 可见,不同 AEO-15 用量对甘蔗渣在二甘醇/甘油溶剂体系中液化产物分子量分布无显著影响。

2.4 液化时间的影响

将甘蔗渣在二甘醇/甘油溶剂体系(W:W=1:1)中液化,AEO-15 用量 0.5%,液化到一定时间结束,以考察液化时间对残渣率和产物羟值的影响(图 2)。

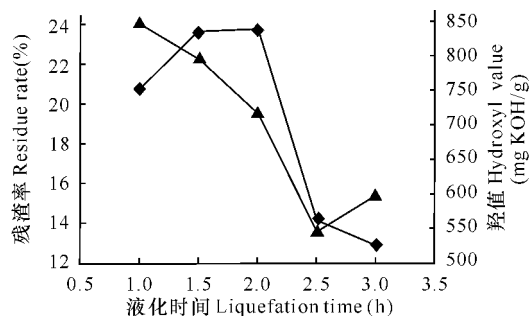


图 2 液化时间对残渣率和羟值的影响

Fig. 2 Residue rate and hydroxyl value of liquefied product as a function of time

由图 2 易见,随着液化时间在 1.0~2.5h 延长,残渣率呈下降趋势。但超过 2.5h 后,残渣率又趋于上升。这说明过于延长液化时间,并不能起到提高转

化率降低残渣率的效果。这可能是因为液化产物及其活性基团,在酸性条件下出现了缩合生成不溶性残渣或出现碳化。

随液化时间在 1.0~2.0h 延长,液化产物羟值呈上升趋势。这应该是因为随着溶剂化、液化反应的进行,纤维束内部大量活性羟基暴露出来,从而导致整个液化产物羟值上升。随着反应时间在 2.0~3.0h 延长,液化产物羟值又呈下降趋势。这可能是因为纤维素分子暴露出来的活性羟基在酸性条件下被氧化,与溶剂中的羟基发生了酯化反应,从而导致整体液化产物羟值下降,另外可能液化时间过于延长,液化中间活性产物出现了缩合,生成不溶性残渣,故而液化产物残渣率出现了上升,羟值在下降。

由表 5 可见,随着液化时间在 1~3h 延长,液化产物的重均分子量先是逐渐上升,但在 2.5h 突然下降,出现拐点最低值;随后随着液化时间的延长,重均分子量又趋于上升。这些现象的合理解释是甘蔗渣在液化过程中产生的大分子逐渐分散溶解到整个溶剂中去,因而在液化初始阶段整个液化产物(含溶剂)重均分子量上升;随着液化进行的比较彻底,溶剂化效应增强,甘蔗渣液化中间产物中大分子断裂为小分子,故而重均分子量降低;随后随着液化时间的过于延长,液化中间产物活性基团在硫酸的酸性催化下出现缩合,从而重均分子量又呈上升趋势。这与图 2 呈现的规律以及前人的研究是部分一致的^[7~9]。

表 5 液化时间对液化产物分子量分布的影响

Table 5 Molecular weight distribution of liquefied product as a function of time

液化时间 Liquefaction time (h)	分子量分布指数 Index of molecular weight distribution			
	\overline{M}_n	\overline{M}_w	M_p	D_p
1.0	202	450	190	2.2264
1.5	203	474	190	2.3293
2.0	202	492	191	2.3871
2.5	205	446	190	1.1747
3.0	210	506	191	2.4109

3 结论

与聚乙二醇/甘油溶剂体系相比,甘蔗渣在二甘醇/甘油溶剂体系中液化效果较差。在二甘醇/甘油溶剂体系中加入 NIS,甘蔗渣液化效果有明显改善。在所有已考察的几种非离子型表面活性剂中,AEO-15 对降低液化残渣率效果最明显,残渣率降低 36.2%;OP-10 对提高液化产物羟值效果最好,液化最终产物羟值提高 96%,达到 791 mgKOH/g;液化

(下转第 252 页 Continue on page 252)

2.2.4 综合分析

75 线各异常对应性好, 较集中。其中以 F4 断裂两侧, 70~90 点之间异常尤为突出。根据地质资料, F4 断裂带两侧有辉绿岩小岩体出露, 高精磁、岩石地球化学都在该段显现出宽而强的异常, 结合 TEM 分析, 推断该处有超基性岩体侵入, 且越往深处基性程度越高, 因此表现出地电化学 Ni、Co、Cr 异常整体偏低。

F2 断裂两侧, 有高而窄的磁异常, 低阻体的存在, 及地电化学 Co、Zn、Pb 高异常, 同时出现了 Ni、Co 三峰异常及 Cu 的低缓异常。从这些现象可以推断, 该处异常由中一基性岩侵入体引起, 并在后期发生了热液交代作用, 形成了 Pb、Zn 的高异常。

3 结束语

(1) 金川地区超基性岩都表现出很高的磁化率, 原生矿石磁化率更高, 与出露的其它岩类表现出很大差异, 高精度磁测对于金川南延工作区超基性、基性岩体的圈定, 起到很好的指导作用。

(2) 大功率瞬变电磁法和地电化学方法组合的应用效果显著, 能准确指示隐伏岩体的埋藏深度和性质, 并对隐伏断裂的寻找, 具有很强的指导意义。

(3) 根据以往地电化学方法在多个地区的找矿应用, 证明其在厚覆盖区有很好的找矿效果, 但是此次

在金川南延的应用, 表明地电化学方法在干旱岩屑覆盖区同样能起到很好的示矿效果。

参考文献:

- [1] 汤中立. 金川含铂硫化铜镍矿床成矿模式[J]. 甘肃地质, 1991(2): 104-124.
- [2] 汤中立, 钱壮志, 姜常义. 中国镍铜铂岩浆硫化物矿床与成矿预测[M]. 北京: 地质出版社, 2006.
- [3] 付开泉, 李白祥. 甘肃金川铜镍矿床地质-地球物理综合找矿模型[J]. 甘肃地质, 2006 15(1): 62-66.
- [4] 杨庆华, 张小路, 王钟, 等. 物探方法寻找隐伏岩浆岩型铜镍矿床[J]. 桂林理工大学学报, 2010 30(2): 208-216.
- [5] 罗先熔, 康明, 欧阳菲, 等. 地电化学成晕机制、方法技术及找矿研究[M]. 北京: 地质出版社, 2007: 46-70.
- [6] 康明, 罗先熔. 地电化学方法的改进及应用效果[J]. 地质与勘探, 2003 39(5): 63-66.
- [7] 付立春, 罗先熔, 欧阳菲. 地电化学提取技术条件的系统对比研究[J]. 地质与勘探, 2006 42(6): 62-66.
- [8] 王学求. 深穿透地球化学迁移模型[J]. 地质通报, 2005, 24(10~11): 892-896.
- [9] 曹中煌, 罗先熔, 王培培. 地电化学提取法在金川南延寻找隐伏镍钴矿床的应用[J]. 桂林理工大学学报, 2010, 30(1): 47-51.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 241 页 Continue from page 241)

产物分子量分布更均匀, 如不改变其他液化条件, 在液化溶剂中加入 0.5% 的 AEO-15, 聚合分散度降低了 11.3%。增加二甘醇在溶剂体系中的比例, 液化效果有较大改善, 甘蔗渣在二甘醇/甘油(W : W = 1 : 1)溶剂体系中液化, 当 AEO-15 用量为 1%, 液化 2.5h 效果最好。

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家统计局. 中国统计年鉴-2010[M]. 北京: 中国统计出版社, 2010: 13-15.
- [2] Ge J J, Zhong W, Guo Z R, et al. Biodegradable polyurethane materials from bark and starch I highly resilient foam[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(2): 2575-2580.
- [3] Hassan E M, Shukry N. Polyhydric alcohol liquefaction of some lignocellulosic agricultural residues[J]. Industrial Crops and Products, 2008, 27(1): 33-38.
- [4] Lee W J, Lin M S. Preparation and application of polyurethane adhesives made from polyhydric alcohol liquefied Taiwan acacia and China fir[J]. Journal of Applied Pol-

mer Science, 2008, 109(1): 23-31.

- [5] Chen F G, Lu Z M. Liquefaction of wheat straw and preparation of rigid polyurethane foam from the liquefaction products[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(1): 508-516.
- [6] Yao Y G, Yoshioka M, Shiraishi N, et al. Rigid polyurethane foams from combined liquefaction mixtures of wood and starch[J]. Mokuzai Gakkaishi, 1995, 41(7): 659-668.
- [7] 刘娟娟, 谌凡更. 由甘蔗渣制备用于聚氨酯生产的多元醇的研究[J]. 造纸科学与技术, 2009 28(6): 95-98.
- [8] 戈进杰, 张志楠, 徐江涛. 基于玉米棒的环境友好材料研究(I)玉米棒的液化反应及植物多元醇的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2003 19(3): 194-197.
- [9] 戈进杰, 吴睿, 邓葆力, 等. 基于甘蔗渣的生物降解材料研究(II)甘蔗渣的液化反应和聚醚多元醇的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2003 19(2): 194-198.

(责任编辑: 尹 闯)