

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.11.022

响应面法优化木质素氧化降解工艺及反应活性研究^{*}

胡立红^{1,2}, 薄采颖¹, 周静¹, 梁冰川¹, 周永红¹, 王占军¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 南京 210042; 2. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京 100091)

摘要: 为了拓展木质素在酚醛树脂中的应用前景, 在碱性条件下, 用双氧水氧化降解木质素。以酚羟基含量为响应值, 采用 Design Exper 8.0 软件对反应时间、反应温度、双氧水用量、体系 pH 值四个反应因素进行设计, 应用响应面法对氧化降解条件进一步优化, 得到了各反应因素间的定量数学模型, 以及各因素交互作用对响应值的影响, 并对降解产物进行了反应活性研究。结果表明, 木质素氧化降解的最优化条件: 双氧水 2.60 g, 反应时间 3 h, 反应温度 65℃, pH 值为 12.00, 优化条件下的酚羟基含量可达 3.34%, 且反应活性明显提高。

关键词: 响应面法; 木质素; 氧化降解; 反应活性

中图分类号: TQ351 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)11-0095-04

Optimization of Lignin Oxidation Degradation Technology by Response Surface Methodology and Its Reactive Activity

Hu Lihong^{1,2}, Bo Caiying¹, Zhou Jing¹, Liang Bingchuan¹, Zhou Yonghong¹, Wang Zhanjun¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China;

2. Institute of New Technology of Forestry, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract : In order to increase the application prospect of lignin in phenolic resin, lignin was oxidatively degraded by hydrogen peroxide under alkaline condition. Phenolic hydroxyl content was set as response value, the influence factors of reaction time, reaction temperature, hydrogen peroxide dosage, pH were arranged according to Design-Exper8.0 software. Response surface methodology was used to optimized oxidative degradation conditions, quantitative mathematical model for each factors was obtained, and the influences of interaction factors on response value were discovered, and reactive activity of the degraded compounds was studied. The results show that the optimal conditions of oxidatively degradation of lignin are : hydrogen peroxide dosage of 2.60 g, reaction time 3 h, reaction temperature 65℃, pH 12.00, and phenolic hydroxyl content in the optimal conditions is 3.34%, and reactive activity of the degraded compounds is highly improved.

Keywords : response surface methodology ; lignin ; oxidative degradation ; reactive activity

木质素是自然界重要的酚类物质, 由于石化资源日益枯竭和环境污染问题日益严重, 木质素被认为是最具有潜力的用于制备酚醛树脂的苯酚替代物, 但木质素分子量大、反应活性低, 工业化应用一直受到限制^[1]。木质素通过化学改性可以得到多种酚类小分子化合物, 包括脱甲基化、酚化、还原、氧化等方法^[2,3], 木质素酚类小分子化合物也可以通过各种热化学转化方法获得^[4-5]。双氧水是造纸工业大量使用的化学品之一, 不仅可以和发色基团反应实现漂白目的, 也可以用来降解木质素, 甚至可以用来研究木质素的结构^[6-7]。陈云平等^[8]用双氧水作氧化剂降解高沸醇木质素, 结果表明降解产物中含有多种愈创木基衍生物, 但降解过程采用的二甲基甲酰胺 (DMF) 对环境有污染。欧阳新平等^[9]采用微波辅助手段研究了碱溶液中的木质素氧化降解行为, 在 Fe³⁺ 和 Cu²⁺ 的作用下, 在 180℃ 密闭反

应器中, 双氧水可以降解 90% 的木质素, 单酚化合物收率达 11.86%, 但是木质素的聚合作用明显。姚向荣等^[10]选取了 5 种不同的催化剂, 在密闭容器中通入一定体积比的氧气和氮气混合气, 在 200℃、3 MPa 下氧化降解木质素。研究发现, 重金属有利于提高小分子酚醛类化合物的浓度。石忠亮等^[11]在 175℃ 下密闭高压釜中通入 O₂, 研究了 Fe²⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺ 和 Cu²⁺ 催化氧化木质素制备芳香醛的反应。结果表明 Cu²⁺ 的催化效果最好, 所得芳香醛 (香兰素、紫丁香基和对羟基苯甲醛) 总收率为 24.4%, 但是所用有机溶剂为一次性使用, 污染了环境, 且产物分离困难。

^{*} 国家林业局 948 资助项目 (2013-4-12), 国家自然科学基金资助项目 (31470613), 江苏省中小企业创新基金资助项目 (BC2013085)

联系人: 周永红, 研究员, 主要从事生物质化学转化与应用研究

收稿日期: 2015-08-29

上述研究除了需要带压反应,碱溶液中的木质素含量很低(低于5%),无法满足工业化应用。双氧水氧化降解木质素在工艺上还有一个优势:产物为水,不需要分离。因此笔者采用响应面法研究常压碱性条件下双氧水氧化降解木质素(木质素含量40%~50%),测定了降解前后木质素分子量,并研究了木质素氧化降解前后对甲醛的反应活性。为木质素高替代苯酚在酚醛树脂中的应用提供了理论基础,该氧化降解木质素于2013年在常州一家公司正式工业化生产,产销良好,目前正扩大规模生产。

1 实验部分

1.1 主要原材料

木质素:江苏飞皇化工有限公司;

苯酚、甲醛(37%水溶液)、双氧水(含量30%)和其他试剂:分析纯,南京化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

近红外光谱仪:Thermo Antaris II型,美国赛默飞世尔公司;

高效凝胶色谱(GPC)仪:日本Shodex公司。

2 实验方法

2.1 木质素氧化降解反应

在250 mL四口直颈圆底烧瓶中,向水中加入适量的木质素,搅拌均匀后,用碱液调整体系pH值,加入双氧水,在设定温度下反应一段时间后,冷冻干燥,置于干燥器备用。

2.2 响应面法中心组合设计

根据文献[12-14]采用Box—Behnken模型,以酚羟基含量为响应值,以双氧水用量(A)、反应时间(B)、反应温度(C)、pH值(D)为主要考察因素,因素水平编码见表1。

表1 响应面分析因子及水平表

因素	水平		
	-1.0	0	1.0
A/g	1	2	3
B/h	1	2	3
C/℃	40	60	80
D	8	10	12

3 分析方法

酚羟基含量的测定:在化学滴定法基础上,采用近红外光谱仪测定。采用漫反射法,扫描范围4000~10000 cm⁻¹。

分子量的测定:采用凝胶色谱仪测定。两根聚羟甲基丙烯酸酯凝胶柱串联使用,流动相:0.1 mol/L NaNO₃水溶液,流速为0.8 mL/min,进样量20

μL,样品浓度为1.0%,用聚乙二醇作标样。

按照GB/T 14074-2006测定游离甲醛含量。

4 结果与讨论

4.1 响应面法优化工艺条件

(1) 响应面试验结果。

根据实验设计,以不同的反应时间、反应温度、双氧水用量、体系pH值进行了29次实验,利用Design Expert 8.0软件进行回归拟合,得木质素氧化降解回归方程如下[P(OH)表示酚羟基含量]: $P(OH)(\%)=2.87+0.098 \times A+0.19 \times B+0.25 \times C-0.091 \times D+0.075 \times A \times B+0.10 \times A \times C+0.37 \times A \times D+0.070 \times B \times C+0.13 \times B \times D-0.060 \times C \times D-0.11 \times A^2+0.028 \times B^2-0.52 \times C^2-0.100 \times D^2$ 。该模型 $P < 0.001$,表明该回归方程达到极显著,模型的失拟项F值为0.8802(>0.05),表明该方程失拟不显著,计算值与实测数据可以较好拟合。

由回归模拟方差数据可得,在一次项中,B(反应时间)对木质素降解产物酚羟基含量的影响达到显著水平($P < 0.05$),C(反应温度)对木质素降解产物酚羟基含量的影响达到极显著水平($P < 0.001$)。在二次项中,B×C(反应时间和反应温度)对木质素降解产物酚羟基含量的影响达到极显著水平($P < 0.001$)。由回归方程可以看出,一次项系数0.25 > 0.19 > 0.098,即各因素对响应值的影响由大到小依次为:反应温度(C) > 反应时间(B) > 双氧水用量(A),pH值(D)对酚羟基含量的影响很小,可以忽略。

(2) 两因素交互效应分析。

由响应面法三维图可直观地看出反应因素对响应值的影响,曲面越陡峭表明该因素对响应值的影响越大。图1、图2和图3分别为双氧水和温度的交互作用、双氧水和时间的交互作用以及时间和温度的交互作用图。从图1中看出,当双氧水用量不变,随着反应温度的升高,酚羟基含量逐渐增大,当反应温度升高到一定值(60℃)后,酚羟基含量逐渐下降(最高值3.16%)。因为在木质素降解反应体系中,解聚和缩聚反应同时存在且相互竞争,反应温度越高,木质素解聚产生的自由基聚合作用愈占优势^[15],因此酚羟基含量降低。而当反应温度一定,随着双氧水用量的增加,酚羟基含量变化幅度不大,表明反应温度较双氧水用量对酚羟基含量的影响显著。由图2看出,当pH值和反应温度一定,双氧水和反应时间对酚羟基含量的影响一致,即随着双氧

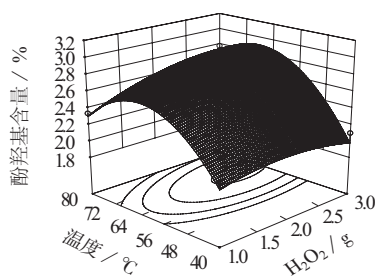


图1 双氧水和温度的交互作用图

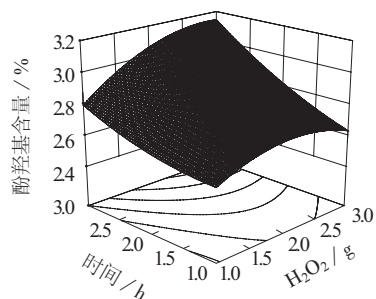


图2 双氧水和时间的交互作用图

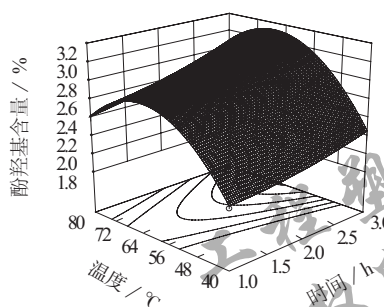


图3 时间和温度的交互作用图

水用量的增加和反应时间的延长,有利于酚羟基含量的增加,进一步证明在该体系中,木质素自由基含量较高,木质素降解充分,且自由基的聚合受温度的影响最为显著。图3显示出温度对酚羟基含量的影响显著,与图1中的作用效果一致,且过高的温度不利于具有高含量的酚羟基木质素的获取。在同一温度下,延长反应时间,酚羟基含量增加不明显。

(3) 实验方案的优化。

使用 Design Exper 8.0 软件对影响酚羟基含量的反应温度、反应时间、双氧水用量和 pH 值进行条件优化,结果为双氧水 2.60 g,时间 3 h,温度 68.28 °C, pH 值为 12.00。为方便实际生产中工艺的控制^[16],将反应因素调整为双氧水 2.60 g,时间 3 h,温度 65 °C, pH 值为 12.00。在此条件下重复 3 次实验,结果分别为 3.30%, 3.39%, 3.34%, 证明通过响应面法得到的最优化工艺条件是切实可行的,可为木质素氧化降解的工业化生产提供技术依据。

4.2 降解产物 GPC 分析

将原料木质素和最佳工艺条件下的木质素降

解产物作 GPC 分析,分别见图 4 和图 5。从图 4 中看出,原料木质素分子量较高, M_w 为 19 605, M_n 为 17 774,而降解以后木质素分子量明显降低, M_w 为 3 966, M_n 为 2 294。经过氧化降解后流出曲线最高峰在 24.8 min 左右(见图 5),原料流出曲线最高峰在 22.5 min 之前,表明木质素分子量降低,且在 26 min 之后小分子部分较多,而图 4 中没有,图 5 中 24 min 左右出现一个流出峰,说明氧化降解过程中产生的自由基发生聚合现象,这与文献报道的研究结果一致。总之,木质素氧化降解以后分子量显著降低。

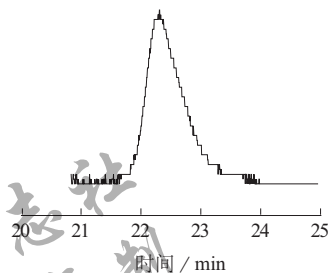


图4 木质素 GPC 曲线

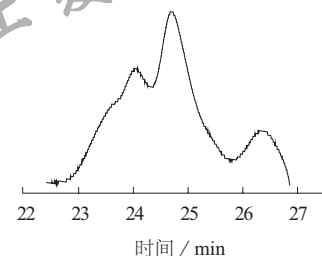


图5 降解木质素 GPC 曲线

4.3 降解产物反应活性研究

木质素经过氧化降解后,分子量降低,连接在结构单元之间的碳碳键和醚键断裂,酚羟基含量增加,酚羟基的邻对位活性增加,可与之发生加成反应的甲醛量增加。图6为木质素与消耗甲醛量的关系图。

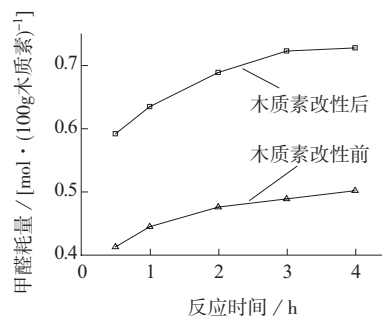


图6 木质素改性前后与消耗甲醛的关系图

从图6可以看出,与未改性木质素相比,改性木质素可以与更多的甲醛反应。例如反应 0.5 h, 每 100 g 改性木质素和未改性木质素分别消耗甲

醛 0.59 mol 和甲醛 0.41 mol,这不但可以实现对苯酚的有效替代,多消耗甲醛可以降低产品的游离醛。反应 3 h 以后消耗甲醛趋于平缓,这也是制备酚醛树脂所需要的时间。已有的研究报道指出木质素反应活性点只有苯酚的 1/10,因此为了充分利用木质素,必须对木质素进行改性。

5 结论

(1) 采用双氧水作氧化剂在温和条件下氧化降解木质素,降解产物酚羟基含量增加,分子量降低,有利于有效替代苯酚用于酚醛树脂的生产。

(2) 采用响应面法研究木质素氧化降解各因素对响应值的影响,得出最优化条件:双氧水 2.60 g,反应时间 3 h,反应温度 65℃,pH 值 12.00,优化条件下的酚羟基含量可达 3.34%。

(3) 木质素氧化降解产物反应活性提高显著。

参考文献

- [1] 孙其宁,秦特夫,李改云.木质素活化及在木材胶黏剂中的应用进展[J].高分子通报,2008(9):55-60.
Sun Qining, Qin Tefu, Li Gaiyun. Progress on activation and application to wood adhesives of lignin[J]. Polymer Bulletin, 2008(9):55-60.
- [2] Hu Lihong, Pan Hui, Zhou Yonghong, et al. Methods to improve lignin reactivities as phenol substitute and other phenolic compounds:a mini-review[J]. Bioresources, 2011, 6(3):3 515-3 525.
- [3] Hu Lihong, Zhou Yonghong, Liu Ruijie, et al. Progress of production of phenolic compounds via oxidative degradation of lignin[J]. Biomass Chemical Engineering, 2012, 46(1):23-33.
- [4] Amen-Chen C, Pakdel H, Roy C. Production of monomeric phenols by thermochemical conversion of biomass:A review[J]. Bioresource Technology, 2001, 79:277-299.
- [5] Effendi A, Gerhauser H, Bridgwater A V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12(8):2 092-2 116.
- [6] Xiang Q, Lee Y Y. Oxidative cracking of precipitated hardwood lignin by hydrogen peroxide[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2000, 84-86(1-9):153-162.
- [7] 田震. 碱木质素的化学改性及其作为减水剂的应用基础研究[D]. 广州:华南理工大学, 2003.
- [8] 陈云平,方润,程贤甦. 固体超强酸催化降解木质素的研究[J]. 纤维素科学与技术, 2008, 16(3):9-13.
Chen Yunping, Fang Run, Cheng Xiansu. Research on degradation of lignin by solid super acids[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2008, 16(3):9-13.
- [9] 欧阳新平,陈子龙,邱学青. 高效液相色谱/高分辨质谱法测定木质素氧化降解产物中单酚类化合物[J]. 分析化学, 2014, 42(5):723-728.
Ouyang Xinping, Chen Zilong, Qiu Xueqing. Determination of monophenolic compounds from lignin oxidative degradation using ultra performance liquid chromatography / high resolution mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2014, 42(5):723-728.
- [10] 姚向荣,詹怀宇,周生飞. 催化剂对甘蔗渣碱木质素催化湿空气氧化降解的催化作用[J]. 中国造纸学报, 2011, 26(2):48-52.
Yao Xiangrong, Zhan Huaiyu, Zhou Shengfei. Degradation of bagasse alkaline lignin by catalytic wet air oxidation with five catalysts[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2011, 26(2):48-52.
- [11] 石忠亮,刘仕伟,于世涛. 木质素催化氧化降解制备芳香醛的研究[J]. 化工科技, 2012, 20(5):1-3.
Shi Zhongliang, Liu Shiwei, Yu Shitao. Preparation of aromatic aldehyde from degradation of lignin by the catalytic oxidation[J]. Science and Technology in Chemical Industry, 2012, 20(5):1-3.
- [12] Sun R C, Tomkinson J, Wang S Q, et al. Characterization of lignins from wheat straw by alkaline peroxide treatment[J]. Polymer Degradation and Stability, 2000, 67:101-109.
- [13] Tan He, Yang R, Sun Weidong, et al. Peroxide-acetic acid pretreatment to remove bagasse lignin prior to enzymatic hydrolysis[J]. Ind. Eng.Chem.Res., 2010, 49:1 473-1 479.
- [14] Sun Runcang, Fang J M, Tomkinson J. Delignification of rye straw using hydrogen peroxide[J]. Industrial Crops and Products, 2000, 12(2):71-83.
- [15] Jing Shuailin, Li Tao, Li Xiaojuan, et al. Phenolic foams modified by cardanol through bis-phenol modification[J]. J. Appl. Polym. Sci., 2014, 131(4):39 942(1-7).

BOPP 特种薄膜应用联合试验基地在皖挂牌

10月中旬,中国石油 BOPP 特种薄膜应用联合试验基地在安徽桐城挂牌。该试验基地的成立,将促进中国石油 BOPP 特种薄膜料向高端化、差异化、特种化方向转型升级,提升产品竞争力,不断满足用户及市场需求,实现合作共赢。

该试验基地由华东化工销售公司与金田集团牵头创建,在中国石油科技管理部、炼油与化工分公司的组织领导下,

形成以销售为桥梁,石油化工研究院、大庆石化、大庆炼化、大连石化、抚顺石化等单位多方参与的“产销研用管”一体化攻关模式。试验基地是中国石油与民营企业强强联手、以终端客户需求引导新产品开发的探索尝试。这个基地落户在具有“中国塑料包装产业基地”之称的桐城国家级经济开发区,研发生产应用 BOPP 特种薄膜料,满足金田集团需要,并逐步向国内同类行业推广应用。(环球塑化网)