

玉米芯水解生产糠醛清洁工艺

高礼芳^{1,2,3}, 徐红彬^{1,2*}, 张懿^{1,2}

1. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190
2. 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190
3. 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要: 针对我国糠醛行业资源利用率低的问题, 利用平流泵连续向高压釜中通水模拟糠醛工业生产工艺中玉米芯硫酸催化水解过程, 进行了糠醛生产清洁工艺的研究. 分析了蒸出流量, 反应时间, w (硫酸)和反应温度等条件对糠醛收率的影响. 结果表明: 提高蒸出流量, 控制反应时间(t)稍大于木糖反应完毕时间(t_x), 调节 w (硫酸), 适当提高反应温度, 以便反应釜停留时间(τ) \leq 最佳反应时间(t_{opt}), 可使糠醛收率显著提高. 在蒸出流量为 10 mL/min, 反应 4 h, w (硫酸)为 0.25% 和 180 °C 时, 糠醛收率达到 80.84%, 比国内现有工业生产过程中的糠醛收率提高了 15%~20%.

关键词: 玉米芯; 糠醛; 清洁工艺

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1001-6929(2010)07-0924-06

Clean Process of Furfural Production through the Hydrolysis of Corncobs

GAO Li-fang^{1,2,3}, XU Hong-bin^{1,2}, ZHANG Yi^{1,2}

1. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
2. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract: To resolve the problems of low resource utilization efficiency in China's current furfural manufacturing industry, a clean process of furfural production was preliminarily studied by injecting water into an autoclave by a constant-flux pump to simulate the catalytic hydrolysis process of corncobs with sulfuric acid in the furfural manufacturing industry. The effects of steam flow, reaction time, sulfuric acid concentration and reaction temperature on the yield of furfural were analyzed and discussed. The results showed that, by increasing the steam flow, controlling the reaction time (t) slightly longer than the xylose disappearance time (t_x), controlling the sulfuric acid concentration and appropriately raising the reaction temperature so as to ensure the residence time (τ) shorter than or equal to the optimized reaction time (t_{opt}), the yield of furfural could be significantly improved. Under the conditions of steam flow 10 mL/min, reaction time 4 h, sulfuric acid concentration 0.25%, and reaction temperature 180 °C, the yield of furfural reached as high as 80.84%, 15%-20% higher than that of the current industrial process.

Key words: corncob; furfural; clean process

糠醛又名呋喃甲醛, 是一种重要的杂环类有机化合物. 以糠醛为原料直接或间接衍生出的化工产品达 1 600 多种, 广泛应用于医药、农药、树脂、日化、铸造、纺织和石油等行业^[1]. 迄今为止, 糠醛只能由农林废料、玉米芯和甘蔗渣等植物纤维原料通过水解制得, 工艺简单^[2]. 在生产中, 植物纤维原料中的多缩戊糖在酸催化下首先水解生成戊糖, 然后

戊糖再经酸催化脱水生成糠醛. 其中第 1 步水解反应速度很快, 第 2 步脱水环化反应速度较慢, 同时还有副反应发生, 生产原理如图 1 所示. 1921 年, 美国 QUAKER OATS 公司为利用多余的高压蒸锅和在燕麦片生产过程中产生的燕麦壳, 开始了糠醛的工业生产. 由于该公司的糠醛生产从实验室直接扩大到了工业规模, 故反应器未针对糠醛生产工艺特点设计, 而是在高压蒸锅的基础上进行设计的, 且该工艺至今还在应用^[3]. 糠醛生产工艺根据水解和脱水二步反应是否在同个水解锅内进行, 可分为一步法和二步法两大类; 根据催化剂不同, 又可分为盐酸法、硫酸法、醋酸法、磷酸法、改良硫酸法和无机盐法等^[4-6], 但实际应用较多的还是一步硫酸法. 近年

收稿日期: 2010-01-19 修订日期: 2010-03-11

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07207-003)

作者简介: 高礼芳(1984-), 女, 山东惠民人, lifanggao@home.ipe.ac.cn.

* 责任作者: 徐红彬(1974-), 男, 河南新密人, 副研究员, 博士, 主要从事清洁工艺研究, hbxu@home.ipe.ac.cn

来,有研究尝试使用微介孔磺酸,12-磷钨酸铯盐和微孔类介孔铈硅酸盐等固体催化剂^[7-9],这类催化剂可方便从反应系统移出,可再生循环利用;但使用固体催化剂的生产过程中多存在糠醛分解副反应严重、催化剂结焦等问题.为提高糠醛收率,抑制副反应,糠醛生产通常采用蒸汽汽提^[2]、溶剂萃取^[10]和超临界CO₂萃取^[11]等操作,将生成的糠醛及时从体系中移出,但也存在蒸汽消耗量大、溶剂回收复杂及对设备要求高等问题.

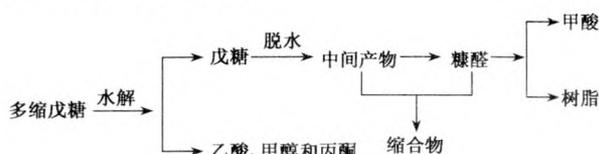


图1 糠醛的生产原理

Fig. 1 The principles of the production process for furfural

我国现已成为世界上最大的糠醛生产国和出口国,但存在生产技术水平整体不高、环境污染严重、糠醛收率低、废水和废气排放量大等问题.目前糠醛收率约为50%~60%;废水主要为初馏塔下废水,其产生量约为糠醛产量的24倍,pH在2.5左右,废水中含有大量有机酸(如甲酸和乙酸等);废气主要为液罐上方放空的气体,为低沸点有机物(如甲醇和丙酮等)^[12-13].在石油、煤和天然气等能源日益紧张的今天,大力发展糠醛行业及其下游产品意义重大.三废问题已成为制约糠醛行业发展的重要因素,寻求清洁生产工艺解决糠醛企业环保、节能、节水及综合利用等问题,成为该行业发展当务之急.

采用高压釜模拟糠醛工业生产工艺中玉米芯硫酸催化水解过程,分析了蒸出流量,反应时间, w (硫酸)和反应温度等条件对糠醛收率的影响,以期合理调控糠醛工业生产过程,实现糠醛清洁生产工艺提供依据.

1 试验

1.1 装置和材料

试验装置如图2所示.高压釜,KTFD2-10/Zr(无搅拌),烟台科立化工设备有限公司;平流泵,2PB00C,北京卫星制造厂;紫外可见分光光度计,UV-2000,中国莱伯泰科公司.

玉米芯颗粒粒径为6~10 mm,购自长春市佳辰环保设备有限公司;98%(质量分数)硫酸(分析纯),购自北京化工厂

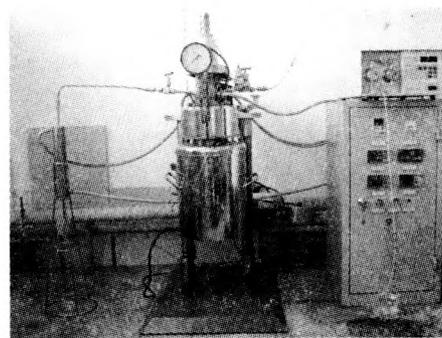


图2 糠醛生产试验装置

Fig. 2 The experimental apparatus for simulating the industrial production process for furfural

该试验装置采用釜外加热,反应釜内体系保持沸腾,并且由于不断移出反应产生的蒸汽,使体系的压力略小于相应温度下的饱和蒸汽压,也就是在该压力(p)下,体系的温度高于相应的饱和温度.由糠醛水溶液体系的温度-组成相图^[14](见图3)可知,当有很低浓度的糠醛生成时,如图3中A点,生成的糠醛完全进入汽相(对应于相图中汽相区的b点),由于汽相没有H⁺和中间体,则糠醛不会发生副反应.

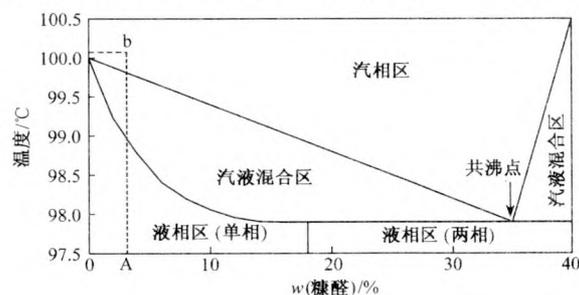


图3 糠醛水溶液体系的温度-组成相图

Fig. 3 The temperature-composition phase diagram of furfural-water system

1.2 试验方法与步骤

将粉碎的玉米芯在105℃烘干,取100 g加入到800 mL配制好的稀硫酸中,加热至沸腾.将混合物转移至高压反应釜中,密封加热,加热至100℃时,打开反应釜采汽阀排空气10~20 min,关闭阀门.待温度升至预设温度,打开采汽阀开始蒸出含有糠醛的蒸汽,经冷凝器冷凝后,进入接收量筒中.同时,打开平流泵向高压釜中注去离子水,保持注水流量与蒸出流量相等.反应一定时间后,关闭加热旋钮和进水阀门,降温后拆卸高压釜.

测定接收液的体积(V)和接收液中 φ (糠醛),计算糠醛质量和糠醛收率(X):

$$M_1 = \rho\varphi(\text{糠醛})V$$

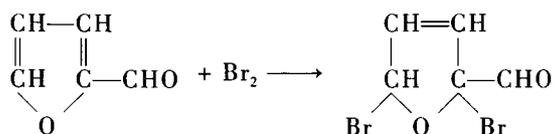
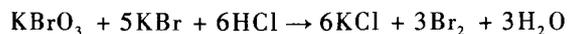
$$X = M_1/M_2 \times 100\%$$

式中, M_1 为实际所得糠醛质量, g ; ρ 为纯糠醛的密度, 取 1.158 g/mL ; M_2 为玉米芯中糠醛的理论质量, g .

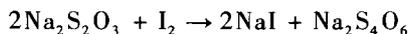
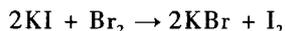
1.3 分析方法

1.3.1 化学滴定法(二溴化法)^[15]

糠醛为五环醛基不饱和化合物, 其和溴发生加成反应:



反应过剩的溴与 KI 发生氧化还原反应, 游离出碘, 再用硫代硫酸钠滴定:



同时作空白试验, 试验中溴酸钾和溴化钾与盐酸反应生成的游离态溴全部与 KI 发生氧化还原反应, 以硫代硫酸钠滴定游离出的碘. 根据 2 次所用硫代硫酸钠溶液量的差值计算溶液中糠醛的含量.

1.3.2 紫外分光光度法

配制 $\varphi(\text{糠醛})$ 为 $1 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-6}$ 的标准溶液, 在波长 275 nm 处测定吸光度, 采用 Origin 软件对数据进行线性回归分析, 可得吸光度 (A) 与 $\varphi(\text{糠醛})$ 的方程. 标准曲线如图 4 所示.

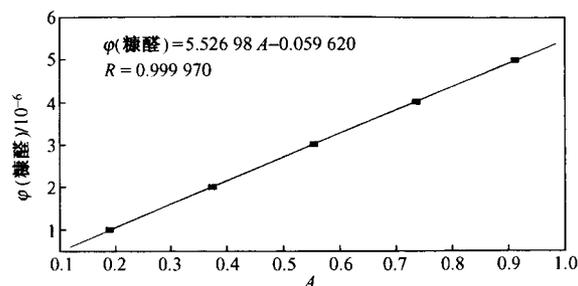


图 4 糠醛吸光度与 $\varphi(\text{糠醛})$ 的标准曲线

Fig. 4 The standard curve of the relationship of absorbency and concentration for furfural

2 结果与讨论

2.1 玉米芯中糠醛理论含量分析

玉米芯中糠醛蒸出步骤采用《造纸原料多戊糖含量的测定》(GB/T2677.9—94) 中的方法^[15]. 分别选用二溴化法和紫外分光光度法测定接收液中的 $\varphi(\text{糠醛})$, 然后计算玉米芯中糠醛的理论含量, 结果如表 1 所示.

表 1 玉米芯中糠醛的理论含量

Table 1 The theoretical content of furfural in corncobs

项目	试验序号			平均值	
	1	2	3		
$m(\text{玉米芯})/g$	0.5002	0.4998	0.5002		
糠醛理论含量/%	二溴化法	18.28 ~ 18.38	19.90 ~ 19.98	16.12 ~ 17.27	18.76
	分光光度法	18.77 ~ 18.83	18.80 ~ 18.85	19.87 ~ 19.92	19.17

由表 1 可见, 试验所用玉米芯中糠醛理论含量(以质量分数计)比文献[2-4]报道的 20% ~ 34% 偏低, 这可能与玉米芯自身的生长环境、贮存方式等有关. 二溴化法和紫外分光光度法所得玉米芯中糠醛理论含量相差不大, 平均值分别为 18.76% 和 19.17%, 平均相对偏差 2.2%, 由于紫外分光光度法更为简便, 后续试验中均采用紫外分光光度法测定接收液中的 $\varphi(\text{糠醛})$.

2.2 蒸出流量对糠醛收率的影响

图 5 为蒸出流量对糠醛收率的影响. 由图 5 可以看出, 保持 $w(\text{硫酸})$ 为 5.0%, 反应时间为 3 h, 在 140 和 160 $^{\circ}\text{C}$ 下反应, 提高了蒸出流量, 糠醛收率也随之提高. 在 H^+ 存在的条件下, 糠醛易发生聚合、

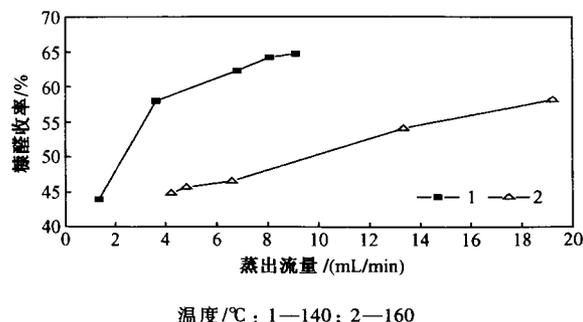


图 5 蒸出流量对糠醛收率的影响

Fig. 5 The effect of the steam flow on the yield of furfural 分解等副反应^[16], 生成甲酸及黑色树脂物质; 同时, 糠醛与木糖脱水形成的中间体发生缩合反应^[3]. 当蒸出流量提高, 反应釜停留时间(τ)缩短, 生成的糠

醛可以被及时移出体系,进入汽相,避免在液相发生缩合、树脂化和分解等副反应。

2.3 反应时间对糠醛收率的影响

保持反应温度180 ℃, $w(\text{硫酸})$ 为 0.25%, 蒸出流量为 10 mL/min. 根据 ROOT 等^[17]的糠醛形成动力学, 在 160 ~ 280 ℃内, 忽略糠醛与中间体的缩合, 视反应为连串反应: 木糖 → 糠醛 → 树脂, 则木糖消失速率常数、糠醛树脂化速率常数和木糖反应完毕时间的计算公式分别为:

$$k_1 = 9.3060 \times 10^{15} C_H \exp(-16894/T)$$

$$k_2 = 1.6850 \times 10^9 C_H \exp(-11108/T)$$

$$t_x = 4.6052/k_1$$

式中, k_1 为木糖消失速率常数, min^{-1} ; k_2 为糠醛树

脂化速率常数, min^{-1} ; C_H 为 $c(\text{H}^+)$, mol/L ; T 为反应温度, K ; t_x 为木糖反应完毕时间, 为 153 min.

图 6(a) 和 (b) 分别给出了反应时间对糠醛收率和 $\varphi(\text{糠醛})$ 的影响. 由图 6(a) 可以看出, 随着反应时间延长, 糠醛收率提高. 当反应时间为 153 min, 即木糖反应完毕后, 生成的糠醛还没有被完全移出, 因此, 反应时间应稍大于木糖反应完毕时间. 由图 6(b) 可以看出, 生成的糠醛主要进入汽相, 但随着反应的进行, 会有一部分溶解到液相, 在液相发生副反应, 当反应时间大于木糖反应完毕时间时, 汽相中 $\varphi(\text{糠醛})$ 降低, 且开始小于液相 $\varphi(\text{糠醛})$, 所以反应时间不宜过长. 综合考虑, 反应时间 (t) 应大于木糖反应完毕时间 (t_x), 但不宜超过 t_x 的 2 倍.

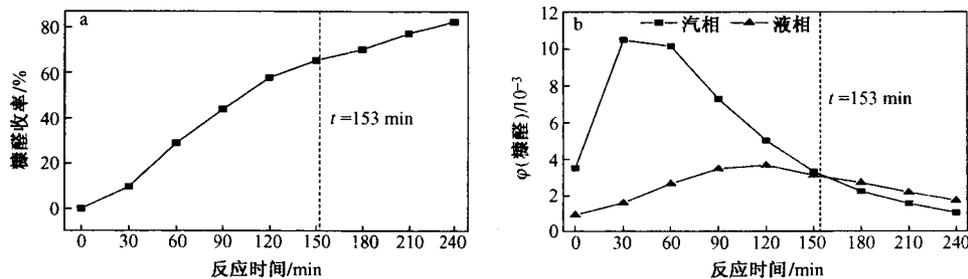


图 6 反应时间对糠醛收率和 $\varphi(\text{糠醛})$ 的影响

Fig. 6 The effect of reaction time on the yield and concentration of furfural

2.4 $w(\text{硫酸})$ 对糠醛收率的影响

图 7(a) ~ (d) 为不同温度下 $w(\text{硫酸})$ 对糠醛收率的影响. 在一定反应温度下, 保持其他条件不变, 改变 $w(\text{硫酸})$, 糠醛收率随之变化. 由图 7(a) ~ (c) 可以看出, 糠醛收率曲线斜率随 $w(\text{硫酸})$ 增加而升高, 达到最大收率时间提前, 虽然糠醛生成速率提高, 但糠醛收率降低.

根据 ROOT 等^[17]的糠醛形成动力学, 最佳反应时间计算公式为:

$$t_{opt} = [\ln(k_2/k_1)] / (k_2 - k_1)$$

式中, t_{opt} 为最佳反应时间.

随着 $w(\text{硫酸})$ 增加, 反应速率提高, 木糖反应完毕时间 (t_x) 和最佳反应时间 (t_{opt}) 缩短. t_x 缩短, 糠醛达到最大收率时间提前; t_{opt} 缩短, 由于反应釜停留时间 (τ) 不变, 则 $\tau > t_{opt}$, 致使糠醛不能及时移出体系, 其收率降低. 在 200 ℃ 时, 由图 7(d) 可以看出, 以 H_2O 作催化剂, 糠醛收率也可达到 40% 左右. 这是因为以玉米芯为原料时, 植物半纤维素中黏胶质含有的黏胶酸分解生成了糖醛酸和醋酸等杂质^[18-19]; 同时, 在 200 ℃ 以上, 高温液态水对反应也

能起到催化作用^[20].

2.5 反应温度对糠醛收率的影响

保持蒸出流量为 10 mL/min, $w(\text{硫酸})$ 为 5.0%, 反应时间为 3 h, 反应温度对糠醛收率的影响如图 8(a) 所示. 保持蒸出流量 10 mL/min, 调节 $w(\text{硫酸})$, 使 $\tau \leq t_{opt}$, $t \geq t_x$, 则反应温度对糠醛收率的影响如图 8(b) 所示.

由图 8(a) 可以看出, 保持 $w(\text{硫酸})$, 糠醛收率随反应温度升高先增后减, 在 140 ℃, 糠醛收率达到 62.67%. 反应温度低于 140 ℃ 时, 根据 ROOT 等^[17]的糠醛形成动力学, $k_2/k_1 = 0.181 \times 10^{-6} \exp(5786/T)$, 反应温度升高, k_2/k_1 减小, 糠醛收率增大; 反应温度超过 140 ℃ 时, 虽然 k_2/k_1 随温度升高而减小, 但因 $w(\text{硫酸})$ 过高 (5.0%), 反应速率过快, t_{opt} 缩短, 在反应釜的停留时间 (τ) 一定的情况下, 导致 $\tau \geq t_{opt}$, 生成的糠醛不能及时移出反应体系, 致使糠醛收率下降. 由图 8(b) 可看出, 调节 $w(\text{硫酸})$, 使 $\tau \leq t_{opt}$, $t \geq t_x$, 在 120 ~ 180 ℃ 内, 随反应温度提高, 糠醛收率也提高, 在 180 ℃ 时 [蒸出流量为 10 mL/min, $w(\text{硫酸})$ 为 0.25%, 反应时间为 4 h], 糠醛

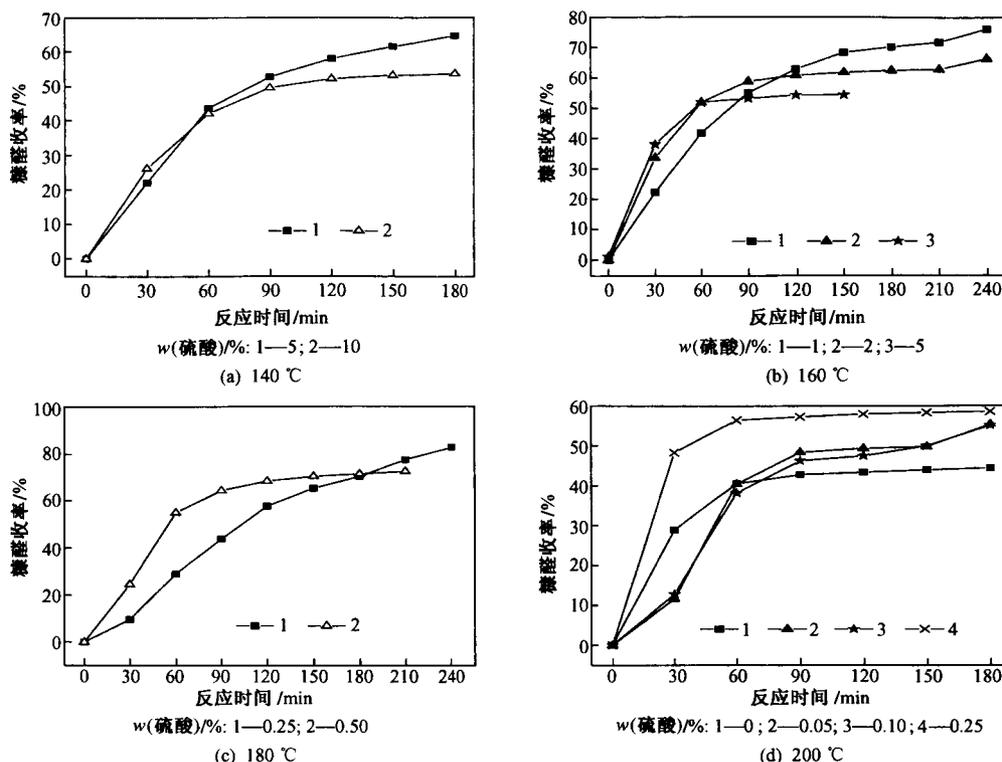


图 7 不同温度下 $w(\text{硫酸})$ 对糠醛收率的影响

Fig. 7 The effect of the H₂SO₄ concentration on the yield of furfural at different temperatures

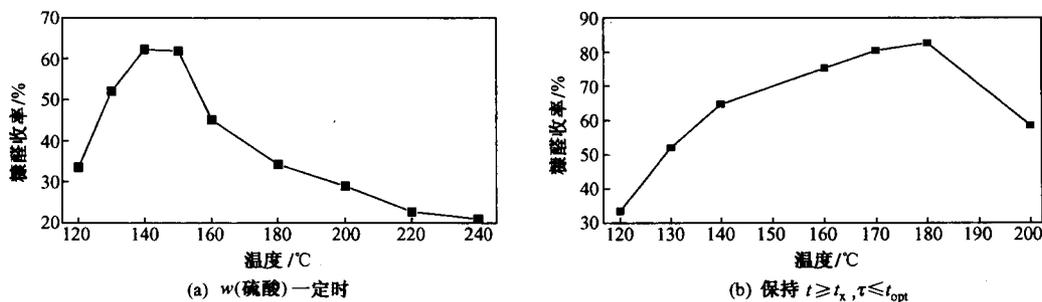


图 8 反应温度对糠醛收率的影响

Fig. 8 The effect of the reaction temperature on the yield of furfural

收率达 80.84%，与 ROOT 等^[17]的研究结果吻合。但反应温度达到 200 °C 时，糠醛收率反而下降。这是因为植物半纤维素中黏胶质含有的黏胶酸分解生成的糠醛酸、醋酸等杂质过多，以及 200 °C 以上高温液态水的催化作用，导致体系 C_H 已足够大，反应速度过快，生成的糠醛不能及时移出体系，糠醛收率降低。综合图 8(a)，(b) 可知，反应温度对糠醛收率的影响与 $w(\text{硫酸})$ 对糠醛收率的影响存在交互作用。

3 结论

a. 提高蒸出流量，缩短反应釜停留时间 (τ)，生成的糠醛可以被及时移出体系，减少副反应的发生，使糠醛收率提高。

b. 随反应时间延长，糠醛收率提高；但当反应时间大于木糖消失时间时，汽相 $\varphi(\text{糠醛})$ 降低，且开始小于液相 $\varphi(\text{糠醛})$ 。综合考虑，反应时间应稍大于木糖反应完毕时间，但不宜超过 t_x 的 2 倍。

c. $w(\text{硫酸})$ 影响反应速度，随其提高，反应速率加快， t_x 和 t_{opt} 相应缩短。

d. 反应温度与 $w(\text{硫酸})$ 对糠醛收率的影响存在交互作用，调节 $w(\text{硫酸})$ 使反应釜停留时间小于等于最佳反应时间 ($\tau \leq t_{opt}$)，适当提高反应温度，可提高糠醛收率。

e. 在蒸出流量为 10 mL/min，反应时间为 4 h， $w(\text{硫酸})$ 为 0.25%，反应温度为 180 °C 时，糠醛收率

达 80.84%,比国内现有工业糠醛收率提高了15%~20%。

致谢:感谢曹宏斌老师和吉林长春佳辰环保设备有限公司的支持。

参考文献 (References):

- [1] 张峰. 糠醛下游产品——糠偶姻酯、醚类衍生物的合成与制备[D]. 长春:吉林大学,2007:8-16.
- [2] 南京林产工业学院. 林产化学工业手册(上册)[M]. 北京:中国林业出版社,1980:1018-1041.
- [3] ZEITSCH K J. The chemistry and technology of furfural and its many by-products[M]. Netherlands; Elsevier,2000:1-28.
- [4] 陈军. 糠醛生产技术进展[J]. 贵州化工,2005,30(2):6-8.
- [5] 李凭力,肖文平,常贺英,等. 糠醛生产工艺的发展[J]. 林产工业,2006,33(2):13-16.
- [6] VAZQUEZ M, OLIVA M, TELLEZ-LUIS S J, *et al.* Hydrolysis of sorghum straw using phosphoric acid: evaluation of furfural production [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(16): 3053-3060.
- [7] DIAS A S, PILLINGER M, VALENTE A A. Dehydration of xylose into furfural over micro-mesoporous sulfonic acid catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 229(2): 414-423.
- [8] DIAS A S, LIMA S, PILLINGER M, *et al.* Acidic cesium salts of 12-tungstophosphoric acid as catalysts for the dehydration of xylose into furfural [J]. *Carbohydrate Research*, 2006, 341(18): 2946-2953.
- [9] DIAS A S, LIMA S, BRANDAO P, *et al.* Liquid-phase dehydration of D-xylose over microporous and mesoporous niobium silicates [J]. *Catalysis Letter*, 2006, 108(3/4): 179-186.
- [10] MADAN A K, BAVEJA K K. Manufacture of furfural by solvent extraction process [J]. *Chemical Age of India*, 1982, 33(3): 149-151.
- [11] SANGARUNLERT W, PIUMSOMBOON P, NGAMPRESERTSITH S. Furfural production by acid hydrolysis and supercritical carbon dioxide extraction from rice husk [J]. *Korean J Chem Eng*, 2007, 24(6): 936-941.
- [12] 史伟明, 张楠. 糠醛生产“三废”情况的调查 [J]. *黑龙江环境通报*, 2002, 26(1): 57-58.
- [13] 栾富波, 李善评, 赵玉晓, 等. 电解预处理 - UASB - CASS 工艺处理糠醛废水 [J]. *环境工程学报*, 2007, 1(9): 67-71.
- [14] MAINS G H. The system furfural-water I [J]. *Chem Met Eng*, 1922, 26: 779-784.
- [15] 国家技术监督局. GB/T2677.9—94 造纸原料多戊糖含量的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- [16] WILLIAMS D L, DUNLOP A P. Kinetics of furfural destruction in acidic aqueous media [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1948, 40(2): 239-241.
- [17] ROOT D F, SAEMAN J F, HARRIS J F, *et al.* Kinetics of the acid-catalyzed conversion of xylose to furfural [J]. *Forest Production Journal*, 1959(9): 158-165.
- [18] ANTAL M J J, LEESOMBOON T, MOK W S. Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose [J]. *Carbohydrate Research*, 1991, 217: 71-85.
- [19] BASTA A H, EL-SAIED H. Furfural production and kinetics of pentosans hydrolysis in corncobs [J]. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2003, 37(1/2): 79-94.
- [20] JING Q, LÜ X Y. Kinetics of non-catalyzed decomposition of D-xylose in high temperature liquid water [J]. *Chin J Chem Eng*, 2007, 15(5): 666-669.

(责任编辑:孙彩萍)