

大豆豆渣苯酚液化物制备工艺的研究

张天昊,张求慧,赵广杰,黄 葺

(北京林业大学材料科学与技术学院,北京 100083)

摘 要:目前液化已成为生物质原料利用的重要途径之一,为了提高大豆豆渣的附加值,采用单因素试验和正交试验研究了大豆豆渣的苯酚液化工艺,液化产物欲用于制备木材胶粘剂。结果表明:在硫酸催化剂作用下,大豆豆渣可以很好地在苯酚中液化。液化过程的4个影响因素中,催化剂对液化效果的影响最显著,其次分别为液比、液化时间和液化温度。在选择的实验参数范围内,液比和催化剂用量越大时,豆渣的液化残渣率越小,即液化效率越高。大豆豆渣苯酚液化的优化工艺为:反应温度 150℃、催化剂用量 10%、液化时间 1.5 h、苯酚与豆渣质量比(液比)为 4;在此工艺条件下,液化效率可以达到 97.3%。

关键词:大豆豆渣;苯酚;液化;胶粘剂

中图分类号:S565.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-9841(2008)03-0501-04

Affecting Factors and Optimum Processing of Soybean Dregs Liquefaction in Phenol

ZHANG Tian-hao, ZHANG Qiu-hui, ZHAO Guang-jie, HUANG Rong

(College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: Recently liquefaction has been an important way of using biomass raw material. In order to enhance the additional value of soybean dregs, the single factor experiment and the orthogonal test has been used to study the soybean dregs phenol liquefaction craft, liquefaction production is prepared for wood adhesive. Under the effect of sulfuric acid catalytic, the soybean dregs could be liquefied well in the phenol. Among the four influencing factors of soybean dregs phenol liquefaction, catalyst had the most remarkable impact, then were the fluid ratio, the liquefaction time and the temperature. Within the scope of the experiment parameter that choiced, when the fluid ratio and the catalyst amount used were higher, the residual rate is lower, in other words the liquefied efficiency is higher. The optimal craft of soybean dregs phenol liquefaction was reacting at 150℃ for 1.5 h with 4:1 of the phenol to soybean dregs mass ratio and 10% catalyst. Under this craft condition, the liquefaction efficiency reached 97.3%.

Key words: Soybean dregs; Phenol; Liquefaction; Adhesive

人类使用蛋白质胶粘剂的历史悠久,最早出现的木工胶粘剂就是血胶、豆胶、骨胶等天然蛋白质类胶粘剂。但蛋白质胶粘剂存在着很大的缺陷,其胶粘强度和耐水性不好^[1]。20世纪30年代以来,随着高分子材料的发展,出现了合成胶粘剂,它比天然胶粘剂具有更多的品种,更强的粘接性和更好的耐久性^[2]。由于合成胶粘剂对石油有很强的依赖性,随着世界石油资源的短缺,石油价格的上涨,使得胶粘剂的市场成本上升,危机重重^[3]。

豆渣作为豆制品生产过程中的剩余物,是一种

生物质原料。随着生物质液化技术的发展成熟,液化已成为天然木质原料利用的主要途径之一^[4],效仿木材液化的机理,利用豆渣液化物生产胶粘剂,在生物质原料制备木材用胶粘剂过程中具有重要的现实意义。随着人们对木制品等甲醛释放给健康造成危害的认识的提高,酚醛树脂胶粘剂及其胶接制品由于甲醛释放量小,必然会得到更进一步的发展,成为最有希望最终取代脲醛树脂胶粘剂的有力候选之一^[5-6]。

收稿日期:2008-03-13

基金项目:国家“十一五”科技攻关资助项目(2006BAD18B0905)。

作者简介:张天昊(1983-),男,硕士研究生,研究方向为生物质胶粘剂。E-mail: tianhaozhang0224@sina.com。

通讯作者:张求慧,副教授。E-mail: qhzh66@163.com。

1 材料与方法

1.1 材料

大豆豆渣:豆腐厂生产豆腐的残余物。将样品干燥后粉碎,取 20 ~80 目豆渣粉(网筛孔径 0.9 ~ 0.18 mm)在 $(103 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h,放入干燥器中留作液化原料。

苯酚:分析纯;浓硫酸(98%):分析纯;丙酮:分析纯。

1.2 方法

1.2.1 豆渣液化程序 将豆渣、苯酚、浓硫酸按照一定的质量比加入装有冷凝装置的 250 mL 的三口烧瓶中,将油浴升温到设定温度,对三口瓶预热,待苯酚融化后开动搅拌(转速 $1058 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$)并开始计时,反应到预定时间后将反应物迅速冷却至室温。用丙酮稀释洗涤液化物,并采用玻璃坩埚式过滤器,在真空泵下(真空度 0.095 MPa)抽滤,用丙酮冲洗滤液,直至颜色为无色,得到不溶物残渣和滤液;残渣在干燥箱内干燥至恒重,称重并计算残渣率。

残渣率由以下公式计算:

$$R(\%) = (W_r/W_0) \times 100$$

式中: R -残渣率,% ; W_r -豆渣残渣绝干重,g ; W_0 -液化前豆渣绝干重,g。

1.2.2 液化工艺试验方法 首先采用单因素试验法确定因素单独作用下的显著作用范围及单因素对液化残渣率的影响趋势,然后通过正交试验的方法研究各因素交互作用对液化残渣率的影响,并确定最优的液化工艺。

2 结果与讨论

2.1 各因素对大豆豆渣液化效果的影响

选取苯酚与豆渣质量比(液比)、液化温度、液化时间、催化剂用量(相当于苯酚质量的百分比)为主要影响因子。分别固定其中 3 个因素的参数值,考察第 4 个因素变动对大豆豆渣苯酚液化的影响规律。

2.1.1 液化温度的影响 反应温度是影响液化效率的一个重要的因素。当苯酚与豆渣质量比(液比)为 3:1、催化剂用量为 6%,液化时间为 2 h 时,液化温度对液化残渣率的影响见图 1。

从图 1 可以看出,随着反应温度从 100°C 增加到 160°C 的过程中,豆渣液化的残渣率逐渐减小,

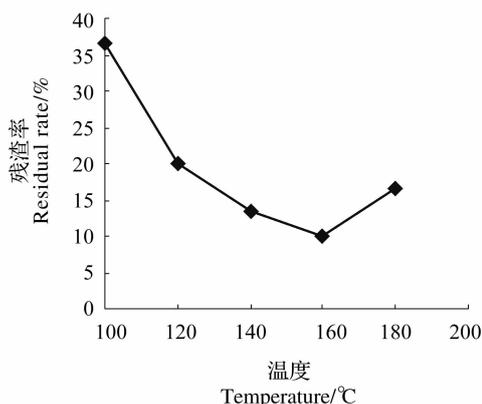


图 1 温度对豆渣苯酚液化的影响

Fig. 1 Effect of temperature on soybean dregs liquefaction in phenol

160°C 液化效果最好,残渣率达到 10%; 100°C 到 120°C 过程中变化最明显,反应速度最快,残渣率下降了 16.7%; 140°C 到 160°C 过程中,豆渣液化的速度趋于缓慢,残渣率下降了 3.3 个百分点;反应温度 160°C 是一个转折点,温度继续升高豆渣液化的残渣率有所增加, 160°C 到 180°C 液化效率下降,残渣率增加了 6.7 个百分点。产生这种现象的原因可能是因为液化后的产物在一定的高温条件下,又发生了一定程度的缩聚反应^[7-9],使部分低分子化合物重新聚合成具有较大分子量的聚合物,所以残渣率增加。

2.1.1 催化剂用量的影响 催化剂可以促进豆渣的降解反应,强酸性的催化剂对液化反应的效率和形式都有影响,笔者曾尝试用酸性相对较弱的磷酸做催化剂,效果较用硫酸催化的效果相去甚远。反应温度 160°C 、苯酚与豆渣质量比(液比)为 3:1、液化时间为 2 h 时,催化剂用量对液化残渣率的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出,催化剂用量与液化温度对液化残渣率的影响有相似之处,随着催化剂用量的增加,残渣率逐渐减小,液化效率逐渐提高。催化剂用量由 0 到 3% 的过程表现最明显,液化残渣率下降了 46.7%,这也充分体现了催化剂对液化性能的影响;催化剂用量在 6% 到 12% 的过程中,液化速度趋于缓慢,尤其催化剂用量从 9% 增加到 12% 的过程中更加趋于平缓,液化残渣率几乎不变。Alma 等^[10]用硫酸为催化剂苯酚液化木材时发现,当催化剂用量由 0.5% 增加到 3% 时,液化产物的残渣含量下降了 24%。

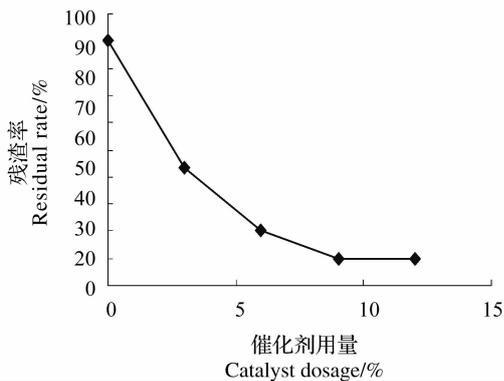


图2 催化剂用量对豆渣苯酚液化的影响

Fig. 2 Effect of catalyst amount used on soybean dregs liquefaction in phenol

2.1.3 苯酚与豆渣质量比(液比)的影响 苯酚作为豆渣液化的液化剂,因此对液化性能也有着重要的影响,苯酚与豆渣的质量比(液比)是衡量苯酚用量的一个指标,也是影响豆渣液化效率的一个主要的因素。液化温度 160℃、液化时间 1 h、催化剂用量 6% 时,液比对液化残渣率的影响如图 3 所示。

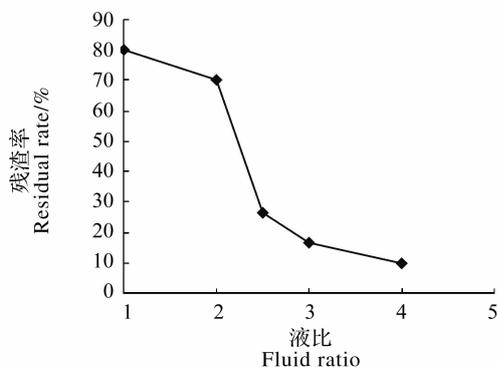


图3 液比对豆渣苯酚液化的影响

Fig. 3 Effect of fluid ratio on soybean dregs liquefaction in phenol

从图 3 可知,随着液比的增大,豆渣液化的残渣率逐渐减小,即液化的效率逐渐提高。液比由 2 到 2.5 的过程变化最明显,残渣率下降了 43.3%,即液化效率提高了 43.3 个百分点;液比由 3 到 4 的过程中变化趋于平缓,反应速度也较前几段缓慢,残渣率下降了 6.7%;Alma 等^[10]用硫酸做催化剂苯酚液化木材时研究发现,苯酚与竹粉质量比对残渣率影响明显,当苯酚与竹粉质量比由 1 提高到 5 时,液化产物的残渣含量降低了 33%,随着苯酚与竹粉质量比进一步提高,液化产物的残渣率能降至 1% 左右。

2.1.4 液化时间的影响 液化时间是影响豆渣液

化反应的另一个重要因素。当苯酚与豆渣质量比(液比)为 3:1、液化温度 160℃、催化剂用量 6% 时,液化时间对豆渣液化的残渣率影响见图 4。

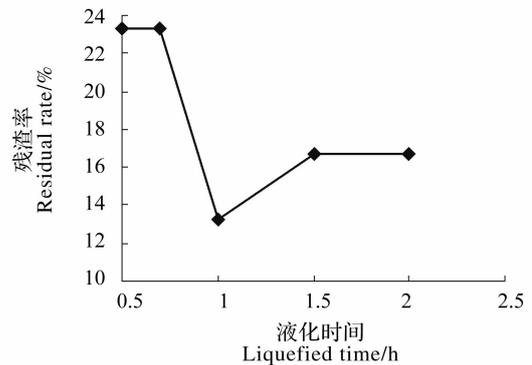


图4 液化时间对豆渣苯酚液化的影响

Fig. 4 Effect of liquefied time on soybean dregs liquefaction in phenol

从图 4 可以看出,在反应开始的 42 min 内,豆渣液化的速度缓慢。反应 30 min 和 42 min 时残渣率没太大区别,均为 23.3% 左右;反应由 42 min 提高到 1 h 的过程变化极其显著,反应速度迅速提高,反应残渣率也迅速下降,降低了 10 个百分点左右;反应时间 1 h 是个转折点,反应时间继续增加的过程(1 h 到 1.5 h),液化反应的残渣率呈上升趋势,反应时间 1.5 h 比反应时间 1 h 时增加了 3.4%;然而反应时间继续增加时(1.5 h 增加到 2 h),液化反应残渣率变化又趋于平缓,反应速度也大幅度减小。Lin 等^[11]在采用硫酸进行木材苯酚液化的研究发现,液化反应的时间对液化效果的影响显著。

2.2 大豆豆渣苯酚液化的最优工艺

为了确定豆渣苯酚液化的最佳工艺参数,需要考虑各影响交互作用下的液化效果,采用 $L_9(3^4)$ 正交表,并根据单因素试验的作用规律,选取适当的因素水平进行试验。试验方案以及极差分析结果见表 1。

表 1 的极差结果分析表明:选取的 4 个因素对大豆豆渣液化的残渣率影响大小的规律依次是催化剂用量(B) > 苯酚与豆渣质量比(D) > 液化时间(C) > 液化温度(A);在试验范围内,找到了较为优化的试验因素组合是: $A_1B_1C_2D_1$ 。

在优选的液化工艺条件下进行重复性试验,即:反应温度 150℃、催化剂用量 10%、液化时间 1.5 h、苯酚与豆渣质量比(液比)4。得到液化产物的残渣率为 2.7%。

表 1 正交试验方案及极差分析结果

Table 1 Orthogonal test and results

| 试验号 Test No. | A 反应温度 Temperature /°C | B 催化剂量 Catalyst dosage/% | C 时间 Time/h | D 液比 Fluid ratio | 残渣率平均值 Mean value of residual rate/% |
|-----------------|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------|---------------------------|--|
| 1 | 150 | 10 | 1 | 4 | 3.3 |
| 2 | 150 | 8 | 1.5 | 3.5 | 6.7 |
| 3 | 150 | 6 | 2 | 3 | 20 |
| 4 | 160 | 10 | 1.5 | 3 | 6.7 |
| 5 | 160 | 8 | 2 | 4 | 6.7 |
| 6 | 160 | 6 | 1 | 3.5 | 16.7 |
| 7 | 170 | 10 | 2 | 3.5 | 6.7 |
| 8 | 170 | 8 | 1 | 3 | 13.3 |
| 9 | 170 | 6 | 1.5 | 4 | 10 |
| K1 | 30 | 16.7 | 33.3 | 20 | |
| K2 | 30.1 | 26.7 | 23.3 | 30.1 | Σ90.1 |
| K3 | 30 | 46.7 | 33.4 | 40 | |
| X1 | 10 | 5.57 | 11.1 | 6.67 | |
| X2 | 10.33 | 8.9 | 7.8 | 10.03 | |
| X3 | 10 | 15.57 | 11.13 | 13.33 | |
| 极差 R | 0.33 | 10 | 3.33 | 6.66 | |

3 结论

硫酸催化剂作用下,大豆豆渣可以很好地在苯酚中液化。液化过程的 4 个影响因素中,催化剂对液化效果的影响最显著,其次分别为液比、液化时间和液化温度。在选择实验参数范围内,液比和催化剂用量越大时,豆渣的液化残渣率越小,即液化效率越高。

单因素试验和正交试验的结果表明:大豆豆渣苯酚液化的优选工艺为:反应温度 150℃、催化剂用量 10%、液化时间 1.5 h、苯酚与豆渣质量比(液比) 4。在此工艺条件下,液化效率可以达到 97.3%。

参考文献

[1] 栾建美,蒋蕴珍,张君慧,等. 大豆蛋白作为胶粘剂应用的研究进展[J]. 中国油脂,2007,32(7):22-24. (Luan J M, Jiang Y

Z, Zhang J H, et al. Progress of studies on modified soy protein adhesives[J]. China Oils and Fats, 2007, 32(7): 22-24.)

- [2] Huang W N, Sun X Z. Adhesive properties of soy proteins modified by urea and guanidine hydrochloride[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2000, 77: 101-104.
- [3] 梁向晖,付时雨,林荣斌,等. 大豆蛋白胶粘剂的化学改性研究进展[J]. 中国胶粘剂,2007,16(3):37-40. (Liang X H, Fu S Y, Lin R B, et al. Research progress of adhesives made from chemical modification of soy protein[J]. China Adhesives, 2007, 16(3): 37-40.)
- [4] 郑志锋,张宏健,顾继友. 木质生物原料液化研究进展[J]. 云南化工,2004,31(5):27-30,34. (Zheng Z F, Zhang H J, Gu J Y. Research progress on woody biomass liquefaction[J]. Yunnan Chemical Technology, 2004, 31(5): 27-30, 34.)
- [5] 李建章,周文瑞,赵俊杰,等. 木材工业用酚醛树脂胶粘剂的快速固化研究[J]. 中国胶粘剂,2003,12(6):61-63. (Li J Z, Zhou W R, Zhao J J, et al. The progress of fast-setting phenol-formaldehyde resin wood adhesives[J]. China Adhesives, 2003, 12(6): 61-63.)
- [6] 揭淑俊. 杉木苯酚液化物树脂的合成及应用[D]. 北京:北京林业大学,2007. (Jie S J. Synthesis and application of resins based on liquefied product from Chinese fir with phenol[D]. Beijing: Beijing Forestry University, 2007.)
- [7] 张求慧,赵广杰,陈金鹏. 酸性催化剂对木材苯酚液化能力的影响[J]. 北京林业大学学报,2004,26(5):66-70. (Zhang Q H, Zhao G J, Chen J P. Effects of acid catalysts on liquefaction of wood in phenol[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2004, 26(5): 66-70.)
- [8] Yao Y, Yoshioka M, Shiraishi N. Combined liquefaction of wood and starch in a polyethylene glycerin blended solvent[J]. Journal of the Japan Wood Research Society, 1993, 39(8): 930-938.
- [9] Zhang Q H, Zhao G J, Jie S J. Effects of phosphoric acid on liquefaction of wood in phenol and optimum liquefaction processing[J]. Forestry Studies in China, 2004, 6(3): 50-54.
- [10] Alma M H, Yoshioka M, Shiraishi N. Preparation of sulfuric acid-catalyzed phenolated wood resin[J]. Wood Science and Technology, 1996, 32: 297-308.
- [11] Lin L, Yao Y, Shiraishi N, et al. Liquefaction mechanism of β-0-4 lignin model compound lignin in the presence of phenol under acid catalysts. Part II. Reaction behavior and pathways[J]. Holzforchung, 2001, 55: 624-630.