

沙柳材液化的反应动力学研究

周宇¹, 韩望¹, 袁大伟¹, 赵丽青², 安珍^{1*}

1. 内蒙古农业大学 材料科学与艺术设计学院, 内蒙古 呼和浩特 010018
2. 内蒙古农业大学 理学院, 内蒙古 呼和浩特 010018

摘要: 为研究沙柳材在多元醇溶液中液化反应的反应机制, 本文应用动力学模型探讨了不同温度下反应时间和沙柳液化率的关系。结果表明, 沙柳在多元醇溶液中的反应为多级次的复杂反应, 表现反应速率常数随着温度的升高而逐渐升高。活化能 $E_a=7.15\times 10^4\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A=4.1371\text{ S}^{-1}$ 。根据过渡状态理论, 活化自由焓 ΔG 、活化焓 ΔH 、活化熵 ΔS 的值随着温度的升高而改变。整个反应为吸热反应, 在有外界能量输入的情况下, 液化体系容易发生反应。

关键词: 沙柳; 动力学; 液化反应

中图分类号: O642.5

文献标识码: A

文章编号: 1000-2324(2017)01-0036-05

Study on the Liquefaction Kinetics of *Salix psammophila*

ZHOU Yu¹, HAN Wang¹, YUAN Da-wei¹, ZHAO Li-qing², AN Zhen^{1*}

1. College of Material Science and Art Design/Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China
2. College of Science/Inner Mongolia Agricultural University, Hohhot 010018, China

Abstract: In order to study the mechanism of the liquefied reaction of *Salix psammophila* in alcohols, the dynamic model was applied to show the relationship between the reaction time and the liquefied ratio of *Salix psammophila* at different temperatures. The results showed that the liquefaction of *Salix psammophila* in polyhydric alcohols was multilevel and the apparent reaction rate constants went up with the increase of temperatures. Liquefaction activation energy E_a was $7.15\times 10^4\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ and pre-exponential factor A was 4.1371 S^{-1} . According to transition-state theory, the activation free enthalpy(ΔG), activation enthalpy(ΔH), and activation entropy(ΔS) of reaction changed with the increase of temperature. The whole liquefied reaction of *Salix psammophila* in polyhydric alcohols was endothermic, and the liquefaction system is easily to react when an external energy was input.

Keywords: *Salix psammophila*; kinetic; liquefaction

高效利用天然可再生生物质原材料是减少化石燃料的消耗和保护自然环境的有效措施之一^[1]。但由于木质生物质材料是难溶、难熔的材料, 过去许多学者分别采用了高温分解、水解作用、分子改性和木材液化^[2-4]等手段对木质生物质进行处理。其中木材液化技术以多元醇、苯酚等为液化剂, 酸为催化剂, 在加热条件下能够将木材降解成具有反应活性的液态小分子, 从而使木材转化成新的高分子材料^[5]。沙柳(*Salix psammophila*), 沙漠植物, 属杨柳科落叶丛生直立灌木染发放热, 耐旱、耐寒、耐高温、根系发达是固沙造林的优良树种, 在改善生态系统、维持生态平衡等方面具有独特的功能^[6-8]。内蒙古自治区有着丰富的沙生灌木资源, 目前主要被用作薪炭材, 将沙柳液化成液态高分子可以提高其利用价值, 扩大其使用范围, 对促进当地林业产业的发展有积极意义^[9]。

转化木质生物质作为能源和化学原料必须研究理解其液化反应的动力学机理^[10], 这有助于研究试验中各反应变量对液化反应速率的影响。Alma^[11]等研究了木材在苯酚溶液中酚解过程的反应动力学; 颜永斌^[12]等研究了玉米秸秆在多元醇溶液中液化过程的反应动力学; Sharma, Chio^[13,14]等先后研究了木材水解和高温热解的反应动力学; 但目前对沙生灌木材液化的反应动力学的研究却少有报道, 本文研究了沙柳多元醇液化的反应动力学, 建立了动力学模型, 为理解沙柳材液化的反应机制及日后进一步利用其液化产物打下了理论基础。

1 材料与方法

1.1 材料及仪器

沙柳: 采自内蒙古鄂尔多斯新街治沙站产, 粉碎筛选出直径小于等于 80 目粉末, 在 105 °C

收稿日期: 2016-03-21

修回日期: 2016-04-05

基金项目: 国家自然科学基金(31360160);高等学校博士学科点专项科研基金联合资助课题(20121515110006)

作者简介: 周宇(1987-),男,硕士,主要从事生物质复合材料方向的研究。E-mail:79720147@qq.com

***通讯作者:** Author for correspondence. E-mail:anzhen58@126.com

烘箱中干燥 24 h 后, 置于密封袋中备用。聚乙二醇 (PEG)、丙三醇(天津市风船化学试剂科技有限公司); 浓硫酸、1, 4-二氧六环, (国药集团化学试剂有限公司)。FZ-102 型微型植物粉碎机, (天津泰斯特仪器有限公司); 电热恒温油浴锅, (济南精诚实验仪器有限公司); ES5000-25 电子天平, (沈阳龙腾电子有限公司); DZF-6210 真空干燥箱, (上海一恒科技有限公司); 水循环式真空泵, (上海申光仪器仪表有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 沙柳材的液化试验过程 把沙柳木粉、液化剂(聚乙二醇和丙三醇的混合物)和催化剂浓 H_2SO_4 加入装有搅拌器和球形冷凝管的三口烧瓶里, 浸入预先加热至指定温度油浴锅中开始计时。恒温反应到指定时间后, 再将三口烧瓶放于凉水中冷却终止反应, 得到沙柳木粉的液化产物。

1.2.2 液化率的测定 用质量分数为 80% 的 1, 4-二氧六环溶液对液化产物进行稀释洗涤, 用滤纸过滤后, 再用 1, 4-二氧六环溶液清洗液化产物 5~8 次, 直至抽滤瓶内为无色溶液, 得到不容物残渣和滤纸。将残渣和滤纸一起置于 105 °C 干燥箱烘干至恒重后称量, 液化效果用液化率来表示:

$$y = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: y 为液化率(%); m 为木粉残渣质量(g); m_0 为液化前木粉质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 沙柳木粉液化动力学分析

由于木质生物质的物质组成成分的多样性, 因此其液化过程也是一个相对复杂的反应过程。在反应过程中伴随着化学异构反应的发生, 所以不能通过孤立个体反应来测量液化反应的速率, 但是可以通过测量各个时间段液化产物的浓度来建立反应的动力学模型^[15]。在沙柳液化反应过程中, 液固比(液化剂和沙柳木粉的质量比), 反应时间, 反应温度和催化剂用量是四个重要的影响因素^[16]。图 1 为液固比 4:1、催化剂用量为 5% 时, 不同反应温度下, 反应时间和液化率的关系图。从图中可以看出, 随着反应时间的增加, 液化率先快速增加然后到一定值后趋于平稳, 在所研究的温度范围内升高反应温度有助于沙柳液化率的提升。

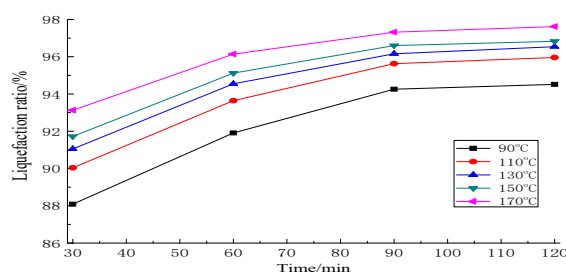


图 1 不同温度下反应时间对沙柳液化率的影响

Fig.1 Effects of reaction time on the liquefaction of *Salix psammophila* under different temperatures

2.2 沙柳木粉液化动力学分析及模型建立

根据先前对液化反应机制的研究表明, 在有机溶液中的生物质液化反应是一个溶剂溶解过程^[17]。有机溶液作为液化剂的主要作用是溶解分散液化产物和防止液化产物中部分组成成分发生缩合反应^[18]。另外在液化反应体系中, 液化剂的量远远超过生物质的量, 所以在研究沙柳材液化反应的过程中, 作为液化剂的多元醇溶液的浓度在整个反应过程中变化很小可以视为恒量。以此建立液化反应动力学模型如下:

$$\frac{dy}{dt} = kf(y) \quad (2)$$

式中: y 为液化率(%); $f(y)$ 为液化反应的速率的函数; k —表观反应速率常数。

由于液化剂的浓度在整个反应过程中恒量，所以在任意反应时刻 $f(y)$ 只与残渣率 $(1-y)$ 有关系， $f(y)=(1-y)^n$ ， n 为表观反应级数。所以动力学模型如下：

$$\frac{dy}{dt} = k (1 - y)^n \tag{3}$$

结合(1)，(3)式，最后建立了动力学模型修改如下：

$$\ln\left(-\frac{1}{m_0} \frac{dm}{dt}\right) = \ln k + n \ln\left(\frac{m}{m_0}\right) \tag{4}$$

式中： m 为木粉残渣质量(g)； m_0 为液化前木粉质量(g)

在不同反应温度下，根据公式(4)以残渣率的对数和液化反应速率的对数为横轴和纵轴作图得到图 2。结果表明在同一温度下，随着反应的进行，液化反应速率的对数和残渣率的对数成正比。通过线性拟合，在表 1 中得到表观反应速率常数和反应级数。根据表 1 中数据可以看出表观反应速率常数随着反应温度的升高而增加，表明提高反应温度有助于沙柳材液化反应的进行。在 90 °C~150 °C 之间，表观反应速率常数随着温度的提高而增加，而在 170 °C 时，表观反应速率常数没有进一步提高。说明在低温度范围，增加温度可以显著提高沙柳液化反应。当温度超过 150 °C 时，继续增加温度对液化反应的促进作用逐渐减小，到 170 °C 时没有促进作用，表明最佳反应温度在 150 °C~170 °C 之间。因为当温度处在低水平时，随着温度的增加纤维素等大分子的内部能量快速升高在达到反应活化能后开始发生降解，但温度继续升高后，过高的温度又会使液化产物发生缩聚反应导致液化率降低。表观反应级数介于 2~3 之间，表明沙柳材在多元醇溶液中的液化反应为多级次的复杂反应。

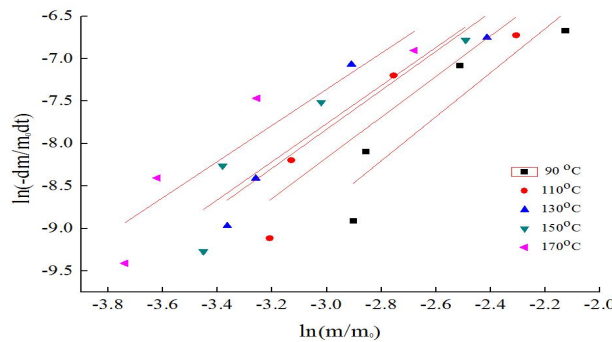


图 2 残渣率和液化率的关系

Fig.2 The relationship of liquefaction reaction rates and residue contents

表 1 不同温度下的表观反应速率常数和表观反应级数

Table 1 Apparent reaction rate constant and apparent reaction orders at different temperatures

温度 Temperature(°C)	线性方程 Linear equation	表观反应速率常数 Apparent reaction rate	表观反应级数 Apparent reaction order(n)	R^2
90	$y = 2.6x - 0.939$	0.3845	2.6	0.85
110	$y = 2.4x - 0.989$	0.4371	2.4	0.83
130	$y = 2.3x - 0.948$	0.4959	2.3	0.86
150	$y = 2.3x - 1.036$	0.5713	2.3	0.78
170	$y = 2.1x - 0.977$	0.5713	2.1	0.85

Arrhenius 活化能公式：

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln A \tag{5}$$

式中： E_a —活化能， $J \cdot mol^{-1}$ ； A —指前因子， S^{-1} ； T —温度， K ； R —普适气体常数， $8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 。

由表 1 中表观反应速率常数和温度的数据作图 3。图 3 反应了 $\ln k$ 和 $1/T$ 的关系， $\ln k = -0.86 \times 1/T + 1.42$ ，相关系数 0.95，线性拟合较好。由图 3 中拟合直线的斜率和截距分别求得活化能 $E_a = 7.15 \times 10^4 J \cdot mol^{-1}$ ，指前因子 $A = 4.1371 S^{-1}$ 。

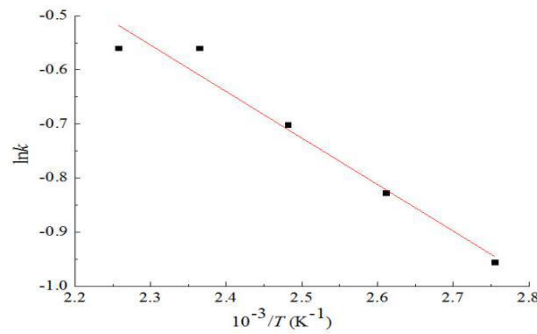
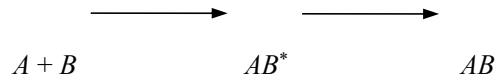


图 3 表观反应速率常数和温度的关系

Fig.3 The relationship of apparent reaction rate constants and temperatures

2.3 沙柳材液化的活化焓和活化熵

用过渡状态理论可以解释沙柳材的液化反应。根据这一理论,反应开始后,沙柳木粉在反应器中降解为不稳定的中间态物质,称为“活化络合物”。然后活化络合物进一步转化形成最终的液化产物。整个反应过程如下:



其中 AB^* 和 AB 依次为沙柳的液化反应的中间态物质和最终液化产物。

事实上中间态物质的形成和消失是非常迅速的,在整个液化反应过程中保持平衡直至反应结束。艾琳方程表示的是表观反应速率常数和活化自由焓的关系,描述了中间态物质的发生概率。Eyring 方程表示如下:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}\right) \quad (6)$$

式中: ΔG —活化自由焓, $J \cdot mol^{-1}$; ΔS —活化熵, $J \cdot mol^{-1}$; ΔH —活化焓; k_B —玻尔兹曼常数, $1.381 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$; h —普朗克常数, $6.626 \times 10^{-34} J \cdot S$;

在液相反应体系中,将(6)式对 T 微分然后结合 Arrhenius 公式^[19],得到:

$$\Delta H = E_a - RT \quad (7)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (8)$$

将活化能 E_a 代入式(7),式(8)得到表 2 中不同温度下关于 ΔG , ΔH , ΔS 的数据。

表 2 不同反应温度下的活化自由焓 ΔG , 活化焓 ΔH 和活化熵 ΔS
Table 2 Apparent activation free enthalpy (ΔG), apparent activation enthalpy (ΔH), and apparent activation entropy (ΔS) of the liquefaction of cornstalk under different temperatures

温度 Temperature($^{\circ}C$)	$\Delta G(J/mol)$	$\Delta H(J/mol)$	$\Delta S(J/(mol \cdot K))$
90	92383	68482	-65.84
110	96620	68315	-73.90
130	102061	68149	-84.15
150	106796	67983	-91.76
170	112015	67817	-99.77

由表 2 中数据可知活化自由焓 ΔG 为正值,说明沙柳液化反应体系不能自发进行,必须有外界能量输入才能进行。 ΔG 随着温度的升高而平稳增加。 ΔG 的平均值为 $101975 J/mol$,表明中间态物质非常不稳定,反应体系在有外界能量输入的情况下容易朝正方向进行^[20]。活化焓 ΔH

的平均值远小于常见的化学键键能。表明整个反应过程同时有化学键断裂和新键生成,即液化剂上的羟基基团与沙柳木粉上的基团结合的同时,沙柳木粉也在发生离解反应,新化学键生成所释放的能量补偿了部分旧化学键断裂所需的能量^[21]。 ΔH 的值随着反应温度的升高而减小,说明沙柳材的醇解反应为吸热反应。活化熵 ΔS 表示反应体系的有序性。表 2 中的 ΔS 的值随温度的升高而小幅度减小,说明反应体系的有序性增加。

3 结论

在不同反应温度下,对沙柳材在以多元醇溶液中的液化反应进行动力学研究,结果表明:沙柳材在多元醇溶液的液化反应是一个多层次复杂反应。增加反应温度能促进反应的进行,但过高的温度又会使液化产物发生缩聚反应导致液化率降低。根据 Arrhenius 方程和建立的反应动力学模型,求得活化能 $E_a=7.15\times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 指前因子 $A=4.1371 \text{ S}^{-1}$ 。整个反应过程可以用过渡态理论解释,活化自由焓 ΔG 、活化焓 ΔH 、活化熵 ΔS 的值随着反应温度的升高而改变,反应为吸热反应。

参考文献

- [1] 冯国东,周永红,郭晓昕,等.响应面分析法优化木材微波液化的工艺研究[J].纤维素科学与技术,2009,17(4):21-30
- [2] Yamada T, Aratani M, Hori N, *et al.* Chemical analysis of the product in acids-catalyzed solvolysis of cellulose using polyethylene glycol and ethylene carbonate[J]. Journal of Wood Science, 2007,53(6):487-493
- [3] Lee SH, WANG SQ. Effect of water on wood liquefaction and the properties of phenolated wood[J]. Holzforschung, 2005,59(6):628-634
- [4] Kurimoto Y, Doi S, Tamura Y. Species effects on wood-liquefaction in polyhydric alcohols[J]. Holzforschung, 1999,53(6):617-622
- [5] 陶 杨,罗学刚.木材液化技术的研究进展[J].化学与生物工程,2006,23(2):1-3
- [6] 许 凤, JONES-Gwynn LL, 孙润仓.速生灌木沙柳的纤维形态及解剖结构研究[J].林产化学与工业,2006,26(1):91-94
- [7] 肖春旺,周广胜.不同浇水量对毛乌素沙地沙柳幼苗气体交换过程及其光化学效率的影响[J].植物生态学报,2001,25(4):444-450
- [8] 黄富祥,王明星,王跃思.植被覆盖对风蚀地表保护作用研究的某些新进展[J].植物生态学报,2002,26(5):627-634
- [9] 薛 玉,杨桂花,陈嘉川,等.沙柳特性及其综合利用[J].环保与节能,2011,42(4):57-60
- [10] 张求慧,赵广杰.木材的苯酚及多元醇液化反应机理研究进展[J].林产化学与工业,2014,34(4):137-143
- [11] Alma MH, Acemioglu B. A kinetic study of sulfuric acid catalyzed liquefaction of wood into phenol[J]. Chemical Engineering Communications, 2004,191(7):968-980
- [12] 颜永斌,庞 浩,杨小旭,等.玉米秸秆的催化热化学液化研究[J].林产化学与工业,2008,28(5):71-76
- [13] Chio CH, Mathews AP. Two-step acid hydrolysis process kinetics in the saccharification of low-grade biomass. 1. Experimental studies on the formation and degradation of sugars[J]. Bioresource Technology, 1996,58(2):101-106
- [14] Sharma A, Rao TR. Kinetics of pyrolysis of rice husk[J]. Bioresource Technology, 1999,67(1):53-59
- [15] Yan YB, Hu MM, Wang ZH. Kinetic study on the liquefaction of cornstalk in polyhydric alcohols[J]. Industrial Crops and Products, 2010,32(3):349-352
- [16] Yan YB, Pang H, Yang XX, *et al.* Preparation and characterization of water-blown polyurethane foams from liquefied cornstalk polyol[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008,110(2):1099-1111
- [17] Yamada T, Ono H. Characterization of the products resulting from ethyleneglycol liquefaction of cellulose[J]. Journal of Wood Science, 2001,47(6):458-464
- [18] Pu S, Shiraishi N. Liquefaction of wood without a catalyst. I. Time course of wood liquefaction with phenols and effects of wood/phenol ratios[J]. Mokuzai Gakkaishi, 1993,39(4):446-452
- [19] 朱文涛,邱新平.化学动力学中活化能与反应热和活化焓关系的研究[J].清华大学学报,1999,39(6):23-24
- [20] Acemioglu B, Alma MH. Kinetics of wood phenolysis in the presence of HCl as catalyst[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002,85(5):1098-1103
- [21] 郑云武,黄元波,郑志锋,等.橡胶籽壳的热化学液化及其动力学[J].东北林业大学学报,2013,41(8):122-125