

文章编号:1005-0523(2018)05-0124-05

响应面法优化山核桃蒲壳中糠醛的两步法提取工艺

刘建平,周勤仁,王淑怡,杨小敏

(华东交通大学材料科学与工程学院,江西 南昌 330013)

摘要:以山核桃蒲壳粉为原料,研究了采用两步法提取壳粉中糠醛的实验工艺。首先通过一步酸解得到木糖溶液,探索液料比、水解反应时间、水解反应温度的单因素对木糖提取率的影响,并在单因素基础上,运用 Box-Behnken 中心组合实验和响应面法对提取工艺进行优化,得到最优工艺条件为:反应液料比为 24.48 mL/g、反应时间 3.17 h、反应温度 119.92 °C;然后加入实验室自制碳基固体酸催化剂对最优水解条件下的木糖液进行催化水解制备糠醛,糠醛收率可达到 15.74%。实验结果为山核桃蒲壳高附加值利用提供了理论和实验参考。

关键词:山核桃蒲壳;木糖提取液;响应面法;糠醛

中图分类号:TQ032

文献标志码:A

糠醛又名呋喃甲醛,是一种重要的化工原料和有机溶剂,在化学工业、石油炼制、石油化工、医药、食品及合成橡胶、合成树脂等领域有着广泛的应用^[1-2]。由于糠醛尚不能人工合成,只能通过水解富含半纤维素的植物纤维原料来提取糠醛^[3-5]。目前多从玉米秸秆^[6]、桉树木^[7]、棉籽壳^[8]、油茶壳^[9]、茶籽壳^[10]等植物生物质中来提取糠醛。传统的糠醛生产工艺分为一步法生产工艺和两步法生产工艺。一步法由于其糠醛收率低,原料得不到综合利用,易造成环境污染,如刘永春使用一步法从玉米秆中提取糠醛,所得糠醛收率为 2.76%^[11]。现已逐渐发展为两步法制备糠醛^[12],两步法中戊聚糖解聚和戊糖脱水环化分两步进行,减小了副反应,提高了糠醛收率^[13-14]。本文采用高半纤维素含量的山核桃蒲壳为原料,辅助响应面设计软件对山核桃蒲壳中的糠醛采用两步法提取并优化,为增加山核桃蒲壳综合经济价值提供实验参考。

1 实验部分

1.1 实验主要试剂与仪器

山核桃蒲壳,产自安徽皖南山区;浓硫酸(分析纯),西陇化工股份有限公司;酒石酸钾钠(分析纯),天津市大茂化学试剂厂;3,5-二硝基水杨酸(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。氯化钠、氢氧化钠、无水亚硫酸钠、过氧化氢、醋酸、苯酚、乙醇、浓盐酸均为国产分析纯试剂。

FS200S-1 型破碎机,广州市旭朗机械设备有限公司;722 型紫外可见分光光度计,上海奥析科学仪器有限公司;Lambda 35 型紫外可见光谱仪,美国 PerkinElmer 公司;YP-B2003 型电子分析天平,上海光正医疗仪器有限公司;DF-1 型集热式磁力加热搅拌器,江苏金坛市环宇科学仪器厂。

1.2 实验方法

1.2.1 实验原理与流程

本实验中山核桃蒲壳中提取糠醛的原理是:两步法制备糠醛,第一步先从山核桃蒲壳中提取出木糖,第二步使用实验室自制碳基固体酸催化剂,酸催化水解木糖脱水环化制备糠醛。

收稿日期:2018-06-06

基金项目:江西省教育厅项目(GJJ160482);华东交通大学科研基金项目(15LX05)

作者简介:刘建平(1976—),男,副教授,博士,研究方向为精细与专用化学品。

工艺流程:山核桃蒲壳→山核桃壳蒲壳粉末→H₂O₂ 预处理→一定浓度 H₂SO₄ 酸解→活性炭脱色→NaOH 中和脱酸→自制催化剂催化生成糠醛→检测糠醛收率。

1.2.2 单因素实验以及响应面优化法优化山核桃蒲壳中木糖提取率的工艺

1) 单因素实验。分别研究了液料比(硫酸溶液质量分数 2%,水解反应温度 120 ℃,水解时间 3 h),水解反应温度(硫酸溶液质量分数 2%,水解反应时间 3 h,液料比 20:1),水解反应时间(硫酸溶液质量分数 2%,液料比 20:1,水解反应温度 120 ℃)对山核桃蒲壳中木糖的提取率影响。

2) 响应面法优化提取木糖提取工艺。在单因素实验的基础上,运用 Box-Behnken 中心组合试验设计原理,以木糖提取率为响应值,以液料比、水解反应温度、水解反应时间为自变量,通过响应面法优化山核桃蒲壳中木糖的提取工艺,因素水平如表 1 所示。

表 1 试验因素与水平
Tab.1 Levels of experimental factors

水平编码 X_i	液料比 $x_1/(mL/g)$	反应时间 x_2 / h	反应温度 $x_3 / ℃$
-1	15	2.5	110
0	20	3	120
1	25	3.5	130

注:按方程 $X_i=(x_i-x_0)/\Delta x$ 对自变量进行编码(x_0 为实验中心点处自变量的真实值, x_i 为自变量的真实值, Δx 为自变量的变化步长, X_i 为自变量的编码值), $i=1,2,3$ 。

1.2.3 DNS 法检测山核桃蒲壳中木糖

采用 DNS 分光光度法对第一步酸解所得的木糖进行检测。3,5-二硝基水杨酸(DNS)与还原糖溶液共热后被还原成棕红色的氨基化合物,在一定实验范围内还原糖的含量和棕红色物质颜色深浅程度成一定比例,并可通过比色法进行测定。分别配制浓度为 0.01,0.02,0.03,0.04,0.05,0.06 g/L 的标准木糖液,加入 1.0 mL 的 DNS 溶液,将容量瓶于沸水浴中加热 5~7 min,显色后迅速流水冷却,并用蒸馏水稀释定容,在 $\lambda=496\text{ nm}$ 处测定溶液的吸光度。

绘制标准曲线如图 1 所示,得到一元线性回归方程: $A=12.38 C+0.151\ 87$, 相关系数 $R^2=0.997\ 78$, 表明木糖浓度在 0.01~0.06 g/L 范围内线性关系良好。

山核桃蒲壳水解液中木糖的浓度参考公式(1)计算:

$$W=NC \quad (1)$$

式中: N 为木糖溶液稀释倍数; C 为稀释后木糖溶液浓度, g/L。

1.2.4 山核桃蒲壳糠醛提取

采用高压反应釜,将经响应面优化后的木糖液在实验室自制碳基固体酸催化剂的催化作用下,转化为糠醛。分别收集气液相中的糠醛,根据式(2)计算出糠醛含量。

$$w\%=\frac{2\ 500C_gV_g+1\ 000C_lV_l}{m}\times 100\% \quad (2)$$

式中: C 为定容后的糠醛溶液浓度; V 为糠醛溶液体积; m 为糠醛理论生成量。

并且参照国标 GB/T745-2003^[5]计算出山核桃蒲壳中的理论糠醛含量。

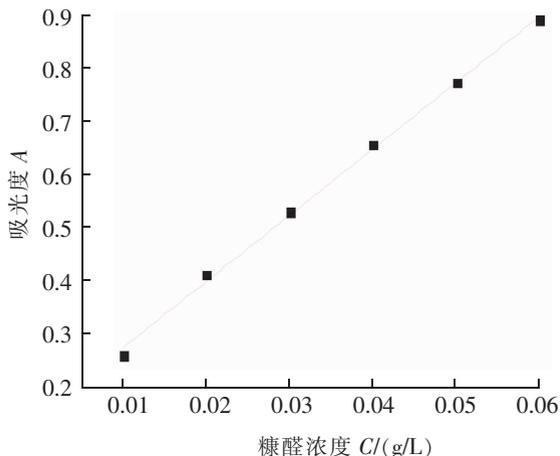


图 1 木糖标准工作曲线
Fig.1 Calibration curve of xylose

2 实验结果与讨论

2.1 木糖提取工艺的响应面优化结果及分析

2.1.1 响应面试验模型及回归分析

表 2 是响应面实验设计结果,用 Design Expert 8.0.4 (Stat-Ease, Inc. Minnesota, USA)软件对实验数据进行回归拟合分析,得到木糖提取液提取率与各因素变量的二次方程模型为:

$$Y=0.38-0.012X_1+0.017X_2+0.042X_3-6.75\times 10^{-3}X_1X_2-0.040X_1X_3-0.024X_2X_3-0.056X_1^2-0.016X_2^2-0.12X_3^2$$

表 2 响应面实验设计与结果

Tab.2 Experimental design and results of response surface methodology

实验序号	x_1	x_2	x_3	木糖提取率/(g/g)
1	25	2.5	120	0.131
2	25	3	130	0.113
3	20	3.5	120	0.190
4	25	3.5	120	0.158
5	20	3	120	0.190
6	20	2.5	130	0.151
7	25	3	110	0.097
8	20	2.5	110	0.099
9	15	2.5	120	0.148
10	15	3.5	120	0.188
11	20	3.5	130	0.127
12	20	3	120	0.197
13	20	3.5	110	0.123
14	15	3	110	0.057
15	20	3	120	0.194
16	15	3	130	0.153
17	20	3	120	0.192

通过 Design Expert 8 软件对模型进行方差分析,其结果如表 3 所示。二次项反应温度对木糖提取率的影响特别显著,表明该方程并非简单的线性关系,部分因素交互影响比较显著,这与模型分析结果相吻合。此模型的决定系数 $R^2=0.8952$,经拟合检验 $P=0.0007<0.01$ 差异极显著,说明该方程能够正确反映木糖提取率与液固比、反应时间和反应温度之间的关系。响应值的变异系数 C_v 为 0.2847%,较低,说明实验操作是可信的。

2.1.2 响应面分析

根据响应面回归方程画图,可以很直观地看出优化区域及各因素对木糖质量的显著影响。结果如图 2 所示。反应温度对木糖质量的影响最为显著,表现为曲面较陡;其次是液料比,影响作用最小的因素是反应时间,表现为曲面比较平缓。各因素对木糖质量的影响顺序:反应温度 > 液料比 > 反应时间。

软件分析得到的木糖提取率为 0.165609 g/g,与之对应的工艺条件为:反应液料比为 24.48:1、反应时间 3.17 h、反应温度 119.92 °C。采用上述优化条件,进行 3 组重复实验,采用 DNS 测得木糖收率为 0.1633 g/g,与预测理论值接近,验证了该模型的有效性。

表 3 回归模型方差分析
Tab. 3 Variance analysis of regression model

方差来源	自由度	平方和	均方	F 值	P>F
X_1	1	0.000 276 1	0.000 276 1	1.53	0.256 2
X_2	1	0.000 561 1	0.000 561 1	3.11	0.121 4
X_3	1	0.003 528	0.003 528	19.53	0.003 1
X_1X_2	1	0.000 042 25	0.000 042 25	0.23	0.643 4
X_1X_3	1	0.001 600	0.001 600	8.86	0.020 6
X_2X_3	1	0.000 576 0	0.000 576 0	3.19	0.117 3
X_1^2	1	0.003 342	0.003 342	18.50	0.003 6
X_2^2	1	0.000 281 4	0.000 281 4	1.56	0.252 1
X_3^2	1	0.015	0.015	82.31	<0.000 1
模型	9	0.026	0.002 923	16.18	0.000 7
误差	7	0.001 264	0.000 180 6	—	—
失拟项	3	0.001 229	0.000 409 8	46.56	0.001 4
纯误差	4	0.000 035 20	0.000 008 860	—	—
总和	16	0.028	—	—	—

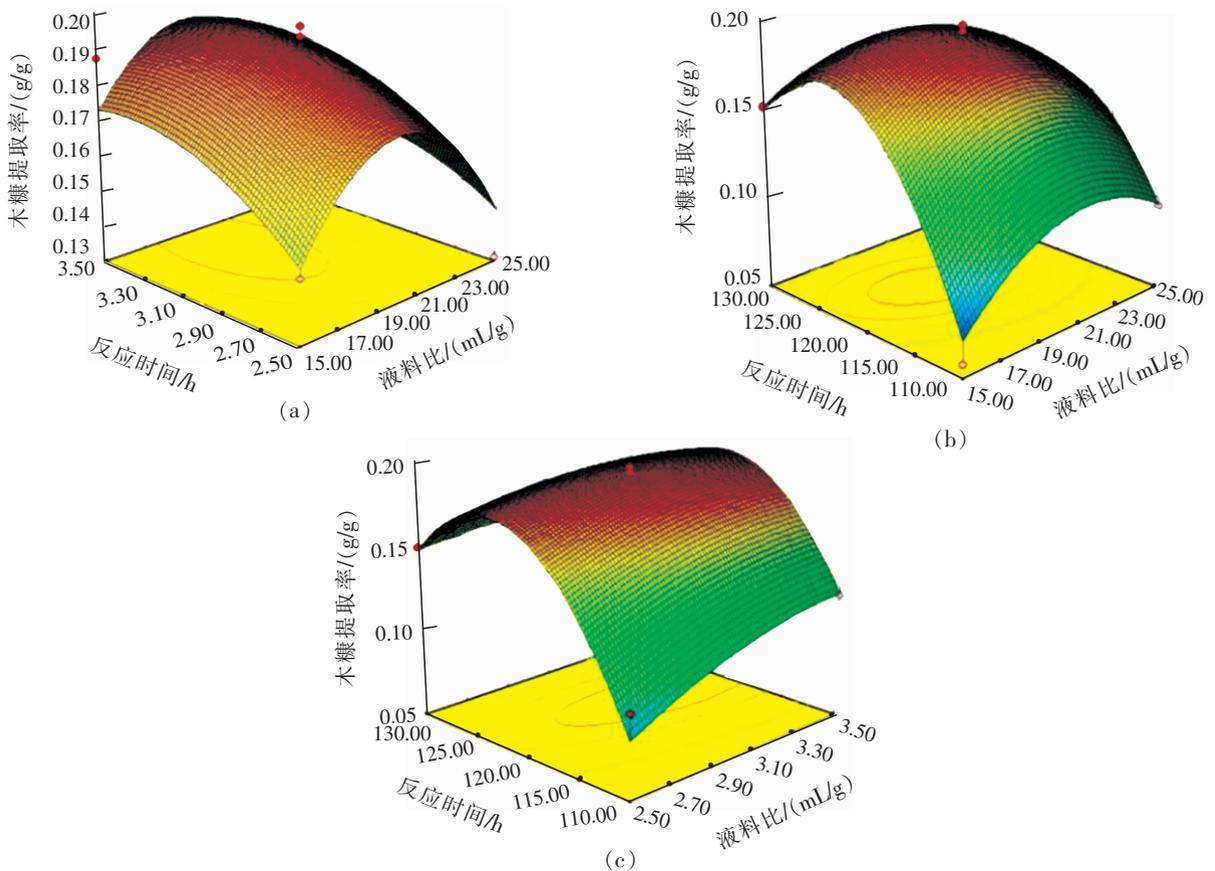


图 2 各因素对提取木糖质量影响的响应面图
Fig.2 Response surface plots for the mass of xylose

2.2 山核桃蒲壳中木糖脱水制备糠醛实验

根据响应面优化最优条件提取山核桃蒲壳中木糖。称取一定量活性炭对提取的木糖溶液进行脱色处理 24 h,脱色结束后,过滤掉活性炭粉,用 2 mol/L NaOH 将提取木糖溶液中和至 pH=7。称取质量分数 5%的实验室自制碳基固体酸催化剂于提取木糖溶液中。并将反应液置于 YZPR-250 型智能微型反应釜中,设定釜温 200 ℃、转速 600 r/min、反应时间 180 min,反应前向釜中通入 N₂ 排尽空气,同时使釜中保持 1 MPa 的初始压力。

反应结束后,分别取釜内糠醛气相和液相定容稀释到一定倍数,分别取气液相 λ 为 277 nm 处糠醛特征吸收光度,运用式(2)进行糠醛收率计算,参照国标 GB/T745-2003 实验方法,得到响应面法优化山核桃蒲壳中两步法提取糠醛的收率为 15.74%,远高于一步法水解山核桃蒲壳制备糠醛的 1.93%。

3 小结

采用两步法从山核桃蒲壳中提取了糠醛,通过单因素实验和 Box-Behnken 实验设计以及响应面分析法对山核桃蒲壳中木糖的含量进行了优化,得到最佳工艺条件为:反应液料比为 24.48:1、反应时间 3.17 h、反应温度 119.92 ℃。该优化条件下,进行 3 组重复实验,采用 DNS 测得木糖收率为 0.163 3 g/g。并得到山核桃蒲壳中木糖提取率与液料比、水解反应时间、水解反应温度 3 个因素变量的二次方程模型,该模型回归显著,对实验拟合较好,有一定的应用价值。同时考察了碳基固体酸催化山核桃壳木糖提取液脱水环化成糠醛的收率,糠醛的收率为 15.74%。

参考文献:

- [1] MICHAEL JERRY ANTAL, TONGECHIL LEESOMBOON, WILLIAM S MOK, et al. Mechanism of formation of 2-furaldehyde from d-xylose[J]. Carbohydrate Research, 1991, 217(9): 71-85.
- [2] 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.
- [3] 李凭力, 李加波, 解利昕, 等. 木糖制备糠醛的工艺[J]. 化学工业与工程, 2007, 24(6): 525-527.
- [4] RONG C, DING X, ZHU Y, et al. Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts[J]. Carbohydrate Research, 2012, 350(3): 77-80.
- [5] LAMMINPAA K, AHOLA J, TANSKANEN J. Kinetics of xylose dehydration into furfural in formic acid[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(18): 6297-6303.
- [6] SANCHEZ C, SERRANO L, ANDRES M A, et al. Furfural production from corn cobs autohydrolysis liquors by microwave technology[J]. Industrial Crops and Products, 2013, 42(3): 513-519.
- [7] LOPEZ F, GARCIA M T, FERIA M J, et al. Optimization of furfural production by acid hydrolysis of Eucalyptus globulus in two stages[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 240(3): 195-201.
- [8] 王国新. 棉籽壳制备木糖的水解过程研究[D]. 天津: 天津大学, 2009.
- [9] 杨小敏, 刘建平, 李倩倩, 等. 用改良硫酸法从油茶壳中提取糠醛的响应面法优化[J]. 农业机械学报, 2011, 42(5): 151-155.
- [10] 樊兴土, 夏春华. 茶籽壳中糠醛定量方法的研究[J]. 茶叶科学, 1988(1): 61-64.
- [11] 刘永春. 陇东地区玉米秆制取糠醛研究[J]. 宝鸡文理学院学报: 自然科学版, 2004, 24(3): 201-204.
- [12] 高美香, 刘宗章, 张敏华. 生物质转化制糠醛工艺的研究进展[J]. 化工进展, 2013, 32(4): 878-884.
- [13] 邓奥杰. 玉米芯两步法高效制备糠醛的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- [14] 高红玲, 庞博, 杜健, 等. 半纤维素转化为糠醛的绿色制备工艺及发展趋势[J]. 纸和造纸, 2015, 34(8): 13-19.
- [15] 中华人民共和国国家技术监督局. GB/T745-2003 纸浆多戊糠的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2003.

The Two-Step Extraction of Furfural from Walnut Nutshell Optimized by Response Surface Methodology

Liu Jianping, Zhou Qinren, Wang Shuyi, Yang Xiaomin

(School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The experimental process of extracting furfural from walnut nutshell powder by using the two-step method was studied in this paper. Firstly, the xylose extract was obtained by acid hydrolysis. Then, the influence of the single factor including the liquid ratio to material, hydrolysis reaction time and hydrolysis reaction temperature on the extraction rate of xylose was explored. Then, the above hydrolysis reaction was optimized by the combination experiment of the Box-Behnken center and response surface methodology based on the single factor. The optimum reaction conditions are found as follows: the ratio of the reaction liquid to the material is 24.48 mL/g, the reaction time being 3.17 h, and the reaction temperature is 119.92 °C. The furfural was obtained from the above xylose extract using carbon-based solid acid catalyst at the second step with the furfural yield up to 15.74%. The experimental results provide theoretical and experimental basis for the high value-added use of walnut nutshell.

Key words: walnut nutshell; xylose extract; response surface methodology; furfural