

用改良硫酸法从油茶壳中提取糠醛的响应面法优化*

杨小敏 刘建平 李倩倩 徐培飞 胡 林
(华东交通大学化学系, 南昌 330013)

【摘要】 研究了用改良硫酸法从油茶壳中提取糠醛的工艺。在单因素试验的基础上,运用 Box-Behnken 中心组合试验和响应面法考察了液料比、水解反应时间、水解反应温度 3 个因素对糠醛提取率的影响,并优化了提取工艺。结果表明,最佳工艺条件为:液料比 5.96 mL/g;水解反应时间 3.33 h;水解反应温度 140℃。在此条件下,糠醛提取率的预测值为 1.78%,验证试验值为 1.93%,说明响应面法优化油茶壳中提取糠醛的工艺可行。
关键词: 糠醛 油茶壳 改良硫酸法 响应面法
中图分类号: TS229; S38 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2011)05-0151-05

Optimization of Furfural Extraction from *Camellia oleifera* Abel Nutshell
by Response Surface Methodology

Yang Xiaomin Liu Jianping Li Qianqian Xu Peifei Hu Lin
(Department of Chemistry, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract

Furfural extracted from *Camellia oleifera* Abel nutshell using modified sulfuric acid as the catalyst was studied. Based on single factor tests of liquid-solid ratio, hydrolysis reaction time, reaction temperature and sulfuric acid mass fraction, the optimum extraction process was evaluated by Box-Behnken central composite experimental design and response surface methodology analysis. The results indicated that the optimum conditions were liquid-solid ratio of 5.96 mL/g, hydrolysis reaction time of 3.33 h and reaction temperature of 140℃. Under these optimized conditions, the experimental value of furfural extraction yield was 1.93%, in good agreement with the predictive value 1.78%. Therefore, the furfural extraction process from *Camellia oleifera* Abel nutshell optimized by response surface methodology is very reliable.
Key words Furfural, *Camellia oleifera* Abel nutshell, Modified method of sulfuric acid, Response surface methodology

引言

糠醛(furfural),又名呋喃甲醛,是很多行业重要的有机化工原料和化学溶剂^[1~3],用它直接或间接合成的化工产品有 1 600 多种^[4~7],甚至也能制得石油的某些下游产品^[8]。玉米芯、棉籽、稻壳或其他植物纤维等经酸性水解制糠醛是目前唯一的工业化方法^[9~14],其中改良硫酸法是采用硫酸加复合

添加剂(由亚硫酸氢钠、磷酸、磷酸钙等复配而成)为水解催化剂,使糠醛渣转变成有机复合肥料,消除了传统强酸法产生的酸性废渣对环境的污染^[15]。
油茶(*Camellia oleifera* Abel)壳中糠醛含量是所有农作物中最高的,约 19%^[16],接近或超过现今用于制糠醛的主要原材料玉米芯(19%)、棉籽(17.5%)和稻壳(12%)等。但目前从油茶壳中提取糠醛的研究却鲜见报道。为此,本文采用改良硫

收稿日期: 2010-11-29 修回日期: 2010-12-21
* 国家自然科学基金资助项目(30760137)和华东交通大学校立科研资助项目(10JC05)
作者简介: 杨小敏,讲师,主要从事精细化学品研究,E-mail: yxm1205@sohu.com
通讯作者: 刘建平,副教授,主要从事精细与专用化学品研究,E-mail: liujp@ecjtu.jx.cn

酸法从油茶壳中提取糠醛,在单因素试验的基础上,探讨用响应面法来优化提取工艺条件,旨在为油茶副产品的深加工提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

油茶壳:取自当地粮油加工市场,干燥、无霉变,粉碎后过 60 目筛备用。

试剂:糠醛(分析纯),天津市福晨化学试剂厂;浓硫酸(分析纯),西陇化工股份有限公司。氯仿、硫酸镁、亚硫酸氢钠、磷酸、磷酸三钙、碳酸钙均为国产分析纯试剂。

1.2 仪器与设备

Lambda35 型紫外-可见分光光度计,美国 PE 公司;AB204 - N 型电子天平,瑞士 Mettler-Toledo 公司;DHG - 9101 型电热鼓风干燥箱,上海光都仪器设备有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 试验原理与流程

油茶壳中提取糠醛的原理是用硫酸将多缩戊糖水解成戊糖,然后由戊糖脱水环化成糠醛。试验流程:油茶壳粉→根据试验方案进行回流反应→用复合添加剂中和→蒸馏→氯仿萃取→分液→干燥→蒸馏→检测提取率。其中复合添加剂参照文献[17]方法制备。

1.3.2 糠醛提取率的检测方法

将分析纯糠醛进行蒸馏,收集 161.7℃ 的馏分,用蒸馏水分别配置 1 ~ 5 μL/L 5 个不同体积比(*C*)的糠醛标准溶液,在 276.9 nm 处分别测定其吸光度(*A*),绘制标准曲线,一元线性回归得到标准曲线方程: $A = 0.101\ 39 + 0.129\ 11C$,相关系数 $R^2 = 0.999\ 57$,表明糠醛体积比在 1 ~ 5 μL/L 范围内线性关系良好。

将 25 g 油茶壳为原料提取的糠醛用蒸馏水配置成溶液,先定容于 1 000 mL 容量瓶中,再取 1 mL 溶液于 50 mL 的容量瓶中,定容至刻度,以蒸馏水作参比,在 276.9 nm 测定其吸光度 *A*,则糠醛的提取率计算公式为

$$W = \frac{50 \times 1\ 000 \times 10^{-6} C_p}{25} \times 100\%$$

式中 ρ ——糠醛密度平均值,取 1.159 8 g/mL

1.3.3 单因素试验

分别研究液料比(硫酸溶液质量分数 6%,水解反应温度 100℃,水解反应时间 3 h)、水解反应时间(液料比 5 mL/g,硫酸溶液质量分数 6%,水解反应温度 100℃)、水解反应温度(液料比 5 mL/g,硫酸溶

液质量分数 6%,水解反应时间 3 h)和硫酸溶液质量分数(液料比 5 mL/g,水解反应时间 3 h,水解反应温度 100℃)对糠醛提取率的影响。

1.3.4 响应面法优化提取工艺

在单因素试验的基础上,运用 Box-Behnken 中心组合试验设计原理,以糠醛提取率为响应值,以液料比、水解反应时间、水解反应温度为自变量,通过响应面法优化油茶籽壳中糠醛的提取工艺,因素水平如表 1 所示。

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

编码	因素		
	液料比 x_1 /mL·g ⁻¹	水解反应时间 x_2 /h	水解反应温度 x_3 /℃
-1	5	3.0	100
0	6	3.5	120
1	7	4.0	140

2 结果与分析

2.1 单因素试验

2.1.1 液料比

由图 1 可知,糠醛提取率随液料比的增大而先增大后减小,在液料比为 6 mL/g 时达到最大值。这是由于对于一定量的油茶壳,溶剂用量的增加可以使茶壳与溶剂的接触面积增大,促进了水解反应的进行。并且增大液料的浓度差,有利于扩散速率的提高,避免了油茶籽壳局部过热而导致的多聚戊糖和其解聚后的戊糖被破坏。当液料比超过 6 mL/g 以后,提取剂与原料浓度差的增幅逐渐降低,糠醛的提取率开始平缓,在过高的溶剂用量下,会使提取率减小。

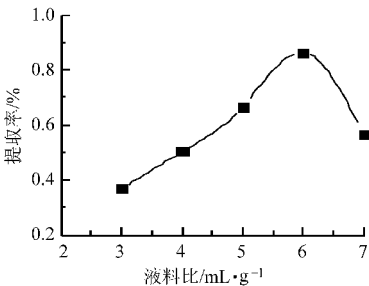


图 1 液料比对糠醛提取率的影响

Fig.1 Effects of liquid-solid ratio on extraction yield

2.1.2 水解反应时间

由图 2 可知,糠醛提取率随水解反应时间的增加也是先增大后减小,在 3.5 h 左右达到最大值。这是因为随着反应时间的增加,多聚戊糖的解聚反应和戊糖的脱水环化反应进行得更加完全,糠醛提

取率也随之提高。但当水解反应时间超过 4 h 后,产物糠醛在酸作用下会发生部分分解或聚合等副反应,从而使得糠醛提取率又有所降低。

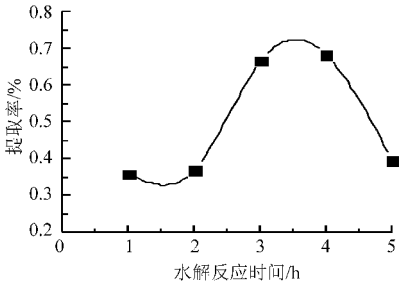


图2 水解反应时间对糠醛提取率的影响
Fig. 2 Effects of hydrolysis reaction time on extraction yield

2.1.3 水解反应温度

由图 3 可知,糠醛提取率基本上是随反应温度的提高而逐渐增大。在糠醛提取过程中的多聚戊糖的解聚反应和戊糖脱水环化反应中,前者在低温下基本上不水解,后者是制约产物提取率的控制反应,且该反应是吸热反应,温度增大,有利于反应的进行,所以糠醛提取率随温度的增大而增大。当水解反应温度超过 140℃ 后,提取率随温度变化趋缓,这可能是温度过高,反应速率增加不明显,但产物的分解及聚合等副反应速率明显增加,使糠醛提取率有所降低。

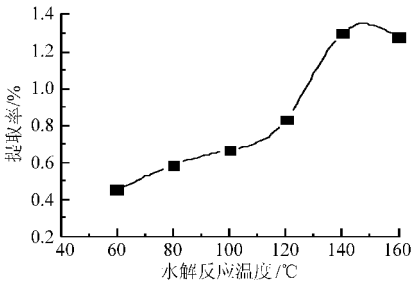


图3 水解反应温度对糠醛提取率的影响
Fig. 3 Effects of hydrolysis reaction temperature on extraction yield

2.1.4 硫酸溶液质量分数

由图 4 可知,糠醛提取率随硫酸质量分数的增大呈现先增大后减小的趋势,在质量分数为 6% 时糠醛提取率达到最大值。这是因为硫酸溶液质量比的增大,反应液中 H⁺ 的浓度增大,促进了多聚戊糖的解聚反应和戊糖的脱水环化反应,从而使糠醛产量增加。但当硫酸质量比过高时会引起糠醛的自聚合反应,形成高聚物,使糠醛产量下降,这可以由反应残渣中黑色固体凝结核增多得到证明。

2.2 提取工艺条件响应面优化

2.2.1 响应面试验设计与结果

表 2 是响应面试验设计结果,用 Design Expert 8.0.4 (Stat-Ease, Inc. Minnesota, USA) 软件对试验

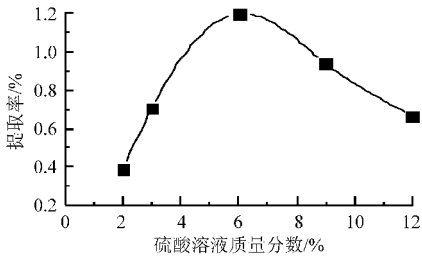


图4 硫酸溶液质量分数对糠醛提取率的影响
Fig. 4 Effects of sulfuric acid mass fraction on extraction yield

数据进行回归拟合分析,得到糠醛提取率与各因素变量的二次方程模型为

$$Y = 1.45 - 0.023X_1 - 0.024X_2 + 0.37X_3 + 0.01X_1X_2 + 0.006X_1X_3 + 0.0025X_2X_3 - 0.22X_1^2 - 0.032X_2^2 - 0.045X_3^2$$

表 2 响应面试验设计与结果

Tab. 2 Experimental design and results of response surface methodology				
试验序号	X ₁	X ₂	X ₃	糠醛提取率 Y/%
1	-1	-1	0	1.24
2	-1	1	0	1.16
3	1	-1	0	1.21
4	1	1	0	1.17
5	0	-1	-1	1.06
6	0	-1	1	1.72
7	0	1	-1	1.02
8	0	1	1	1.69
9	-1	0	-1	0.817
10	1	0	-1	0.723
11	-1	0	1	1.63
12	1	0	1	1.56
13	0	0	0	1.45
14	0	0	0	1.48
15	0	0	0	1.42

运用软件对模型进行方差分析,结果如表 3 所示。一次项水解反应温度,二次项液料比对糠醛提取率的影响都极为显著,交互项对糠醛提取率无影响。此模型的决定系数 R² = 0.986 8;经拟合检验, P = 0.000 4 < 0.01 差异极显著,说明该方程能够正确反映糠醛提取率与液料比、水解反应时间和水解反应温度之间的关系。失拟检验 P = 0.150 2 > 0.05,说明本试验无其他因素的显著影响。响应值的变异系数 C_v 为 4.59%, 较低,说明试验操作是可信的。

2.2.2 响应面分析

根据回归方程做响应面图,可以很直观看出优

表 3 回归模型方差分析

Tab.3 Analysis of variances for the created regression model

方差来源	自由度	平方和	均方	F 值	P>F
X_1	1	0.004 232	0.004 232	1.208 832	0.321 7
X_2	1	0.004 512	0.004 513	1.288 954	0.307 7
X_3	1	1.110 050	1.110 050	317.075 6	<0.000 1
X_1X_2	1	0.000 400	0.000 400	0.114 256	0.749 1
X_1X_3	1	0.000 144	0.000 144	0.041 132	0.847 3
X_2X_3	1	0.000 025	0.000 025	0.007 141	0.935 9
X_1^2	1	0.182 792	0.182 792	52.212 95	0.000 8
X_2^2	1	0.003 900	0.003 900	1.113 999	0.339 5
X_3^2	1	0.007 477	0.007 477	2.135 715	0.203 7
模型	9	1.305 714	0.145 079	41.440 57	0.000 4
误差	5	0.017 505	0.003 501		
失拟项	3	0.015 705	0.005 235	5.816 481	0.150 2
纯误差	2	0.001 800	0.000 900		
总和	14	1.323 218			

化区域及各因素对提取率的显著程度。结果如图 5 所示。水解反应温度对糠醛提取率的影响最为显著,表现为曲面较陡,其次是水解反应时间,影响作用最小的因素是液料比,表现为曲面比较平滑。

2.2.3 最佳工艺条件的验证

软件分析得到糠醛的最大提取率为 1.78%,与之对应的工艺条件为:液料比 5.96 mL/g;反应时间 3.33 h;反应温度 140℃。采用上述优化条件,进行 3 组重复试验,糠醛的平均提取率为 1.93%,与预测的理论值相接近,验证了该模型的有效性。

3 结束语

用改良硫酸法从油茶壳中提取了糠醛,通过单因素试验和 Box-Behnken 试验设计以及响应面分析

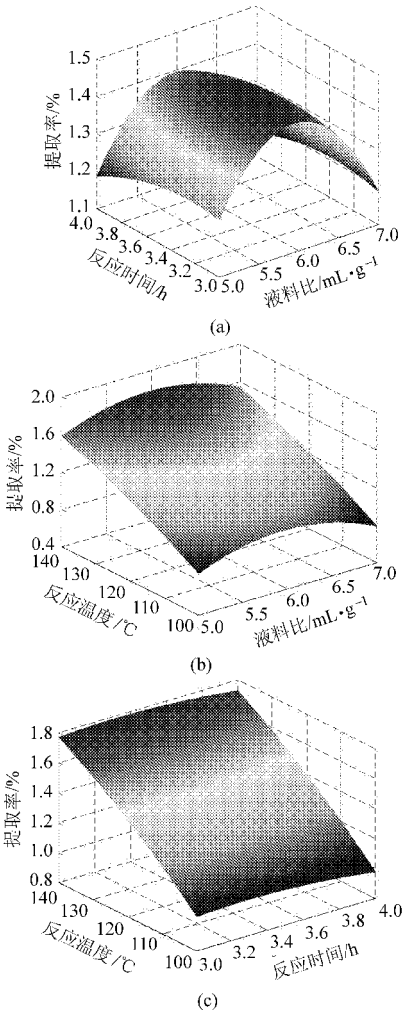


图 5 各因素对糠醛提取率影响的响应面图

Fig.5 Response surface plots for extraction yield in functions

法对提取工艺进行了优化,得到最佳工艺条件为:液料比 5.96 mL/g;水解反应时间 3.33 h;水解反应温度 140℃,该条件下糠醛提取率为 1.93%。并得到糠醛提取率与液料比、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,该模型回归极显著,对试验拟合较好,有一定应用价值。

参 考 文 献

1 王东. 糠醛产业现状及其衍生物的生产与应用(一) [J]. 化工中间体, 2003(20): 16~18.

2 Antal M J J, Leesomboon L, Mok W S. Mechanism of formation of 2-furaldehyde from D-xylose [J]. Carbohydrate Research, 1991, 217(18): 71~85.

3 陈军. 糠醛生产技术进展[J]. 贵州化工, 2005, 30(2): 6~8.

Chen Jun. Progress in the production technique of furfural [J]. Guizhou Chemical Industry, 2005, 30(2): 6~8. (in Chinese)

4 王东. 糠醛产业现状及其衍生物的生产与应用(二)[J]. 化工中间体, 2003(21): 19~22, 26.

5 刘保健,黄宁选,李文清. 糠醛和呋喃的生产、合成进展[J]. 化工时刊, 2007, 21(2): 66~69.

Liu Baojian, Huang Ningxuan, Li Wenqing. Progress in theproduction and synthesis of furfural and furan[J]. Chemical Industry Times, 2007, 21(2): 66~69. (in Chinese)

6 高南,张亚峰,邝健政,等. 改性糠醛的合成、表征及其在环氧灌浆材料中的应用[J]. 新型建筑材料, 2010(5): 70~74.

Gao Nan, Zhang Yafeng, Kuang Jianzheng, et al. Synthesis and characterization of modified furfural and its application in

- epoxy grouting materials [J]. *New Building Materials*, 2010(5): 70 ~ 74. (in Chinese)
- 7 周林成,李彦锋,门学虎,等. 糠醛系功能高分子材料的研究进展[J]. *功能材料*, 2005, 36(4): 499 ~ 502.
Zhou Lincheng, Li Yanfeng, Men Xuehu, et al. Research progress of functional polymer materials derived from furfural[J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(4): 499 ~ 502. (in Chinese)
- 8 李志松. 糠醛生产工艺研究综述[J]. *广东化工*, 2010, 37(3): 40 ~ 41.
Li Zhisong. A review of the study on furfural production process [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2010, 37(3): 40 ~ 41. (in Chinese)
- 9 高礼芳,徐红彬,张懿. 玉米芯水解生产糠醛清洁工艺[J]. *环境科学研究*, 2010,23(7): 924 ~ 929.
Gao Lifang, Xu Hongbin, Zhang Yi. Clean process of furfural production through the hydrolysis of corncobs [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010,23(7): 924 ~ 929. (in Chinese)
- 10 Héctor D Mansilla, Jaime Baeza, Sergio Urzú. Acid-catalysed hydrolysis of rice hull: evaluation of furfural production[J]. *Bioresource Technology*, 1998, 66(3): 189 ~ 193.
- 11 Manuel Vázquez, Martha Oliva, Simón J Téllez-Luis. Hydrolysis of sorghum straw using phosphoric acid: evaluation of furfural production [J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(16): 3 053 ~ 3 060.
- 12 程相春,朱志彪,刘晓冬. 从植物纤维原料中水解糠醛[J]. *化学工程师*, 2002(4):58 ~ 59.
Cheng Xiangchun, Zhu Zhibiao, Liu Xiaodong. Furfural is hydrolyzed from vegetalfiber[J]. *Chemical Engineer*, 2002(4): 58 ~ 59. (in Chinese)
- 13 项东升,王军,张馨月,等. 杨木加工剩余物化学水解制备糠醛的研究[J]. *林业科技开发*, 2009, 23(6): 82 ~ 84.
Xiang Dongsheng, Wang Jun, Zhang Xinyue, et al. Study on the preparation of furfural from processing surplus of poplar-wood by chemical hydrolysis[J]. *China Forestry Science and Technology*, 2009, 23(6): 82 ~ 84. (in Chinese)
- 14 余锡孟,俞力家,龚彦文,等. 花生壳常压水解制糠醛工艺研究[J]. *化学工程师*, 2009, 23(7): 13 ~ 15.
Yu Ximeng, Yu Lijia, Gong Yanwen, et al. Furfural production from peanut shells by atmospheric hydrolysis[J]. *Chemical Engineer*, 2009, 23(7): 13 ~ 15. (in Chinese)
- 15 刘俊峰,易平贵,陈安国. 改良硫酸法制取糠醛联产复合肥新工艺研究[J]. *环境工程*, 2000, 18(4): 43 ~ 47.
Liu Junfeng, Yi Pinggui, Chen Anguo. Study on the new technology for combined producing furfural and composite fertilizer by the improved method with sulfuric acid catalysis[J]. *Environmental Engineering*, 2000, 18(4): 43 ~ 47. (in Chinese)
- 16 张可,钱和,张添. 油茶籽的综合开发利用[J]. *食品科技*, 2003(4):85 ~ 86.
Zhang Ke, Qian He, Zhang Tian. The multipurpose utilization of camellia oleifera seed[J]. *Food Science and Technology*, 2003(4):85 ~ 86. (in Chinese)
- 17 刘俊峰,陈安国,罗道成. 稻草提取糠醛联产高效复合肥工艺研究[J]. *环境污染与防治*, 2002, 24(1): 62 ~ 64.
Liu Junfeng, Chen Anguo, Luo Daocheng. Study on technology of combined producing furfural and complex fertilizer with straw of rice[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2002, 24(1): 62 ~ 64. (in Chinese)

(上接第 159 页)

- 9 Yusuf Y, Toledo R T. Health aspects of functional grape seed constituents [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2004, 15(9): 422 ~ 433.
- 10 王育红,朱维军,潘治利,等. NKA-9 大孔树脂对苹果多酚的动态吸附工艺优化 [J]. *农业机械学报*,2009,40(8): 119 ~ 123.
Wang Yuhong, Zhu Weijun, Pan Zhili, et al. Optimization of the adsorption property of apple polyphenols on NKA-9 macroporous resin[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2009, 40(8): 119 ~ 123. (in Chinese)
- 11 吴彩娥,方升佐,冯宗帅,等. 青钱柳叶总黄酮大孔吸附树脂纯化工艺 [J]. *农业机械学报*, 2009, 40(6):133 ~ 137.
Wu Caie, Fang Shengzuo, Feng Zongshuai, et al. Purification of triterpenes in cyclocarya paliurus leaves by macroporous resins [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2009, 40(6):133 ~ 137. (in Chinese)
- 12 徐金瑞,张名位,刘兴华,等. 大孔树脂对黑大豆种皮花色苷的纯化研究[J]. *农业机械学报*, 2006, 37(4):145 ~ 148.
- 13 Porter L, Hrstich T, Chan C R. The conversion of procyanidins and prodelphinidins to cyanidin and delphinidin[J]. *Phytochemistry*, 1985, 25(1): 223 ~ 230.