

木屑溶液化处理的研究***

王自健

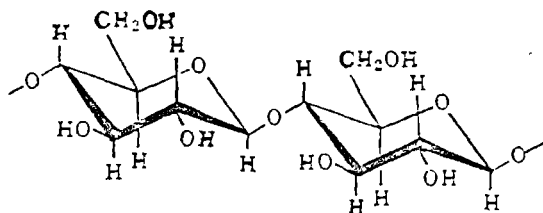
(郑州工学院化工系)

摘 要: 文研究了木屑的溶液化处理, 给出了反应的最佳条件与物料比, 并且使用一种价廉的催化剂代替了昂贵的羟基苯磺酸类催化剂。实验结果表明: 这一无污染新工艺可用于高溶液化木质类粘合剂的制备。

关键词: 木屑, 溶液化处理, 粘合剂

中图分类号: TQ43

木材的化学成分是由纤维素、半纤维素和木质素等构成, 由于它们的分子链之间是通过 H 键结合, 70% 的构造呈结晶状态, 是由排列规则的较小结晶区域和排列不规则的无定形区域组成的, 其结构是由数千个葡萄糖分子经 β -1, 4 连接构成的, 排列成绳索状长链, 如下:



纤维素结构 (β -1, 4 连接)

纤维素是分子量非常大的高分子, 所以木材是一种非流动性物质。对木材进行化学处理, 使其产生热流动性, 这种处理是使木材的纤维素的羟基酯化、醚化, 切断 H 键形成的可能性, 而使木材溶液化。木材的溶液化非常困难, 为了使其溶液化, 通常的方法是将木屑在高压条件下, 饱和水蒸汽, 温度在 195°C 处理 25 分钟, 并且使用乙酸做溶剂, 将多糖类化合物生成酯而分解成低分子化合物, 同时还需加入极性的有机催化剂才能实现木材的溶液化。这种处理方法, 反应条件非常苛刻, 相应对反应器的要求较高, 工艺流程较长且复杂, 因此生产投资大, 生产成本较高。选择一种在常压条件下, 经济, 可靠的木材溶液化合成路线已成为一个新课题。

* 本课题是国家教育委员会留学回国人员资助支持项目

** 收稿日期: 1995-02-16

木材的溶液化及木材粘合剂的合成是国外近年才发展起来的技术, 它使用木屑或木材废料为原料在催化剂的存在下, 通过化学处理, 制成液体, 再进一步制成粘合剂。做为木材粘合剂合成的第一步反应: 木材的溶液化至关重要, 木材溶液化程度直接影响粘合剂的质量和产率, 而木屑的溶液化程度主要影响因素为: 催化剂的用量选择, 反应时间及反应温度的控制, 溶剂的使用量。本文对其四个影响因素做了研究。

1 实验部分

1.1 所用试剂: 木屑(自制); 溶剂(北京产); 催化剂(北京产);

1.2 实验步骤:

在装有电动搅拌器, 回流冷凝器, 滴液漏斗, 温度计的三口烧瓶中, 加入一定量木屑, 溶剂, 开动搅拌, 油浴加热至 120°C , 慢慢滴加预先配制的催化剂, 升温至 140°C , 回流 45min, 木屑被溶液化, 呈棕色粘稠状液体, 反应结束。在同一反应器中进一步合成木材粘合剂。

2 结果与讨论

2.1 实验结果

通过实验探索, 发现木材的溶液化影响因素较多, 但主要影响因素为: 溶剂的使用量, 催化剂的用量, 反应温度和反应时间四个因素。为了综合考察这些影响因素, 首先选择了部分反应条件, 通过实验得出较适宜的反应条件。在此基础上, 为了最终得到木材溶液化较高收率的较佳反应条件, 本研究选择和设计了一个 $L_9(3^4)$ 正交试验表, 对各主要影响因素分别选择了 3 个水平表*(见表 1), 组成 9 组实验条件进行实验比较, 结果见表 2。

表 1 正交试验因素、位级选择

位级	A 温度/ $^{\circ}\text{C}$	B 时间/h	C 催化剂用量/摩尔比*	D 溶剂用量/重量比**
1	130	0.5	1:0.01	1:1.5
2	140	1	1:0.05	1:2
3	150	1.5	1:0.10	1:2.5

*: 摩尔比是溶剂与催化剂的反应用量的摩尔比;

** : 重量比是木屑与溶剂的反应用量的重量比。

2.2 影响因素讨论

2.2.1 从正交表所得出结果看出, 反应条件为温度 140°C , 时间 1h, 溶剂与催化剂摩尔比为 1: 0.10, 木屑与溶剂用量重量比为 1: 2.5 时, 产品收率最高。

2.2.2 另据正交试验位差计算, 得出温度和木屑与溶剂用量比的极差最大, 影响因素较大。为求取其两因素对产率的影响关系及最佳反应条件, 又通过实验得出结果如下:

①温度对木材溶液化转化率的影响

通过试验, 试验数据经整理得转化率与反应温度的关系, 如图 1 所示:

由图 1 所见, 固定反应原料的配料比和反应时间, 转化率随温度的增加而提高, 反应温度在 140℃ 时转化率最高, 随反应温度继续升高到 150℃ 以上, 转化率急剧下降。这是因为木屑在较高的温度条件下, 并有溶剂和催化剂的存在而使多糖类化合物发生严重炭化, 而直接影响了产品的质量和产品的转化率。因此, 反应中应严格控制温度。

②溶剂用量对转化率的影响

通过实验, 试验数据经整理得木材溶液化的转化率与溶剂用量比的关系, 如图 2 所示:

表 2 正交试验表 $L_9(3^4)$

实 验 号	A	B	C	D	平均收率%
1	1	1	3	2	87.7
2	2	1	1	1	77.2
3	3	1	2	3	83.3
4	1	2	2	1	78.1
5	2	2	3	3	98.4
6	3	2	1	3	86.3
7	1	3	1	3	92.4
8	2	3	2	2	94.9
9	3	3	3	2	87.8

*: “平均收率”是经 2 次以上 (含 2 次) 重复实验收率的平均值。

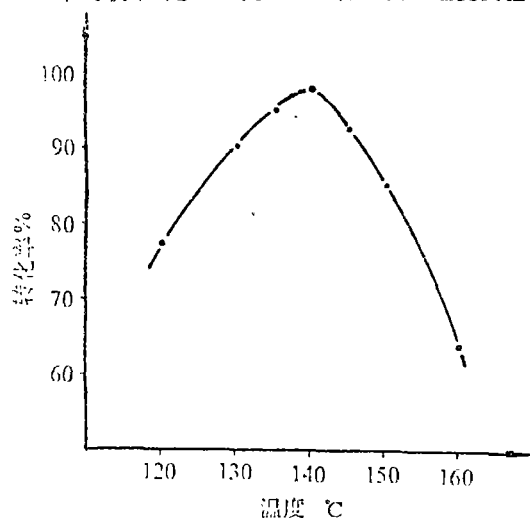


图 1 木屑溶液化的转化率与温度的关系

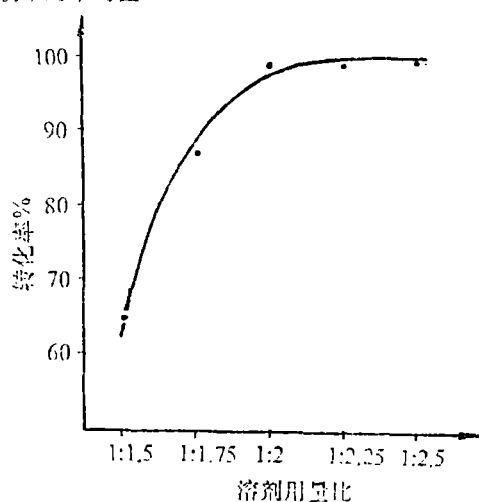


图 2 木屑溶液化转化率与溶剂用量比的关系

由图2所见，固定反应温度、催化剂用量和反应时间，转化率随溶剂用量的增加而提高。溶剂用量在1：2时转化率较高，随着加大溶剂的用量，对转化率增加已趋缓慢，以致没有什么影响。但需要说明的是，木屑与溶剂用量在1：2.5以上时，木材溶液化产品的流动性较好。

③搅拌对转化率的影响

目前国外技术资料报道，木屑溶液化的木屑与溶剂使用量比为1：3。本研究为了减少溶剂的使用量，以降低产品成本，木屑与溶剂使用量在1：2时，用普通搅拌没有达到较满意的试验结果，转化率只能达到60%左右，通过实验探索改用较有效的特制搅拌机，以致达到较高的转化率。可见，搅拌状态对转化率的影响也是较大的。

④催化剂

国外文献报道，使用较昂贵的有机强酸性羟基苯磺酸类做为木材溶液化的催化剂。本研究通过实验，选择了一种复合催化剂，试验结果表明，这种复合催化剂，催化效果优于文献报道所使用的催化剂。其价格也低于羟基苯磺酸类催化剂，只是其价格的四分之一左右。所使用的复合催化剂原料易得并且降低了产品的成本。

催化剂	木材的溶液化率%	价格元/吨(吨消耗催化剂)
日本目前使用的催化剂	97.6	200
新型复合催化剂	98.4	50

3 结论

- 3.1 木材的溶液化国内目前没有此类技术报道。木材的溶液化率达98.4%，达到并超过国外文献报告水平。
- 3.2 反应在常压下进行，反应条件温和，易于控制，工艺操作简单，设备投资少。
- 3.3 使用了价廉的复合型催化剂，并减少了溶剂的用量，使产品成本大大降低，经济效益良好。
- 3.4 利用木材的废料做原料，制取木材粘合剂，对木材废料的利用开辟了一条新的途径。

参 考 文 献

1 特开昭 61—261358
2 白石 信夫 木材工业 42—43(1987)
3 白石信夫 科学朝日 10,16—21(1987)

The Study on Solution Treatment of Timber Powder

Wang Zijian

(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: The solution treatment for wood sawdust has been studied in the paper. A simple catalyst replaces the expensive phenol-sulphonic acid, the optimum preparation conditions and material ratio in the reaction are obtained. It is shown that a high quality solution product-wooden adhesives can be given by the novel non-pollution process.

Keywords: Timber Powder, Solution treatment, adhesives

(上接 51 页)

参 考 文 献

- 1 CA.Vol.116.43403q
- 2 Albright, L.F., Hanson, C., Industrial and Laboratory Nitritions, Amer. Chem. Soc. Press, 1975
- 3 李惠萍等 郑州工学院学报.1994, 15 (3): 50-56
- 4 唐培 等 中间体化学及工艺学.化学工业出版社.1984
- 5 Laslo, P., J. Org. Chem., 1987, 52:2407

Study on the Directed Nitration of Chlorobenzene with Organic Solvents

Li Huiping Zhou Cairong Zhong Xian

(Zhengzhou Institute of Technology)

Abstract: The products' distribution of chlorobenzene nitration with different organosolvents in liquid-liquid phase were studied. The effect of amount of solvents, ratio of reagents, temperature and time on the para preference were investigated by experiment. The result shows that adding suitable solvents are helpful for forming the para nitrochlorobenzene.

Keywords: Chlorobenzene(CB), nitration, Selectivity, Solvent