

# Study on Cornstalk Liquefaction in the Mixed Solvents of EC and PEG400

Honggang Zhang, Jingping Cao, Yong Zhao, Guiyun Wang, Liping Wang

Rural New Energy Management Station of Yanqing, Beijing  
Email: yqnyb@163.com

Received: Jun. 12<sup>th</sup>, 2018; accepted: Jun. 27<sup>th</sup>, 2018; published: Jul. 4<sup>th</sup>, 2018

---

## Abstract

Liquefaction of cornstalk was conducted in the mixed solvents of EC and PEG400, using sulfuric acid as catalyst at 160°C for 90 min. The liquefied product from different ratios of EC to PEG400 was analyzed. The results indicated that with the mass ratio of EC and PEG400 decreasing, the residue content and hydroxyl value of the liquefied product increased gradually but the acid value decreased before increasing and reached its lowest value 7.23 mgKOH/g at a mass ratio of 4:6. This could suggest that in the EC and PEG400 blending system, the liquefying solvent may react with corn stalk by stages. EC had priority to react with corn stalk. The critical point was the mass ratio of EC and PEG equaling to 4:6.

## Keywords

Corn Stalk, Liquefaction, EC, PEG400

---

# 碳酸乙烯酯/聚乙二醇对玉米秸秆液化特性影响的研究

张红刚, 曹景平, 赵永, 王桂云, 王利平

北京市延庆区农村新能源管理站, 北京  
Email: yqnyb@163.com

收稿日期: 2018年6月12日; 录用日期: 2018年6月27日; 发布日期: 2018年7月4日

---

## 摘要

本实验以碳酸乙烯酯(EC)与聚乙二醇(PEG400)的共混物为液化剂, 浓硫酸为催化剂, 在反应温度160°C,

文章引用: 张红刚, 曹景平, 赵永, 王桂云, 王利平. 碳酸乙烯酯/聚乙二醇对玉米秸秆液化特性影响的研究[J]. 农业科学, 2018, 8(7): 679-683. DOI: 10.12677/hjas.2018.87102

反应时间90 min下,研究了EC与PEG400的质量比对液化产物的残渣含量、酸值、羟值的影响。实验结果表明:随着混合液化剂中EC含量的降低,液化产物残渣含量和羟值逐渐升高,酸值先降低后增加,在EC/PEG400 = 4:6 w:w时达到最低值7.23 mgKOH/g,在EC与PEG400共混体系中,液化剂可能是分阶段发生作用的,首先是EC发生作用,而后是PEG400,临界点为EC/PEG400 = 4:6 w/w。

## 关键词

玉米秸秆, 液化, EC, PEG400

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着全球能源短缺以及环境污染的日趋严重,开发可再生资源以替代传统石化产品正显示出巨大的发展空间和重大的战略意义。生物质资源具有可再生的特点,生物质能是一种独特的能源,是储存了的太阳能,是唯一可再生的碳源。我国是一个传统的农业大国,每年仅农作物秸秆产量就近7亿吨,其中玉米秸秆的产量就达2.2亿t [1],但目前,大部分秸秆以废弃物烧掉或直接废弃于田间地头,利用效率低,不仅造成资源浪费,而且污染环境。因此,充分高效的利用这些农作物秸秆资源十分必要。

研究表明,利用热化学液化的方法能将秸秆等生物质资源转化为具有高反应活性的液体产品,受到全世界科研工作者的重视[2] [3]。液化剂的筛选是热化学液化技术的关键之一。国内外研究者已经通过大量试验证实苯酚、乙二醇和聚乙二醇或乙二醇与聚乙二醇的混合物等[2]是较好的液化剂,也有科研人员利用环碳酸盐对秸秆等生物质实现了高效转化[3]。环碳酸盐与聚乙二醇共混能否提高二者分别作为液化剂的转化效率,值得研究。本研究将以聚乙二醇与碳酸乙烯酯的共混物为液化剂,将玉米秸秆液化,探讨混合液化剂对秸秆液化物的影响,为秸秆液化产物的高效利用和秸秆液化的工业化生产提供理论依据。

## 2. 实验部分

### 2.1. 实验材料

玉米秸秆取自北京市海淀区西三旗镇马庄村。首先将所有的生物质原料切成段,风干后装入塑料袋。实验前将原料从袋中取出,粉碎,取其中20目~80目的部分,采用四分法充分混合均匀[4],在烘箱中105℃干燥24 h后,冷却至室温,装袋,放于干燥器中储存备用。

### 2.2. 主要试剂

- 1) 碳酸乙烯酯(Ethylene Carbonate)、聚乙二醇(400)、1,4-二氧六环、浓硫酸、邻苯二甲酸氢钾、氢氧化钠、邻苯二甲酸酐等,均为分析纯。
- 2) 试验中所用其它常规药品,未加说明均为分析纯。

### 2.3. 试验设计

在前期研究的基础上,本实验所选反应条件为:反应温度160℃,反应时间90 min,催化剂量1 g(催化剂为97%~98%的浓硫酸),物料量10 g,液化剂总量50 g的条件下,分别按EC:PEG = 1:0, 8:2, 6:4,

4:6, 2:8, 0:1 w/w, 测试上述的 EC 与 PEG 的质量混合比对玉米秸秆的残渣含量、酸值、羟值的影响。

## 2.4. 试验步骤

- 1) 在装有搅拌器、冷凝管的 250 mL 或 500 mL 的三口烧瓶中, 加入设定量的试验所需液化剂、催化剂, 搅拌均匀, 然后放入油浴锅中, 升温至设定温度;
- 2) 在恒速搅拌下(约为 800 r/min), 加入设定量的物料, 反应开始, 同时开始计时;
- 3) 待反应到设定时间后, 将三口烧瓶从油浴锅中取出, 把烧瓶及反应混合物置于冷水中冷却, 使温度迅速降低而使反应停止;
- 4) 取出反应混合物, 测定残渣含量、羟值、酸值。

## 2.5. 试验指标

以液化后所得产物的残渣含量以及液化产物的酸值、羟值作为试验指标。

### 1) 残渣含量的测定

测定方法[4]: 取 2 g 液化后的产物, 放入烧杯中, 用过量(大约 10 倍于液化产物体积)的二氧六环和水的混合溶液(二氧六环:水 = 4:1 v/v)充分溶解液化产物。溶解后的产物通过垫衬中速定量滤纸的布氏漏斗, 真空泵抽滤。然后用上述二氧六环和水的混合溶液反复冲洗残渣, 直至滤液无色为止。将残渣连同滤纸放入烘箱中于 105℃干燥 24 h。

残渣含量计算公式:

$$Y\% = M1/2 \times 100\%$$

式中: Y—残渣含量, %;

M1—液化产物中残渣的质量, g。

### 2) 酸值的测定

测定方法[4]: 取 2 g 液化产物, 溶于 25 mL 二氧六环水溶液中(二氧六环:水 = 4:1 v/v), 利用标定过的氢氧化钠溶液(约 0.5 mol/L)滴定至平衡点。

酸值计算公式:

$$\text{酸值} = (C - B) N \times 56.1/W$$

式中: C—样品消耗的 NaOH, mL;

B—空白样消耗的 NaOH, mL;

N—NaOH 的摩尔浓度, mol/L;

W—试样的重量, g。

### 3) 羟值的测定

测定方法[4]: 取 1 g 液化产物, 加入 25 mL 邻苯二甲酸酐混合溶剂, 然后加入 20 mL 二氧六环、10 mL 蒸馏水, 置于 110℃油浴中, 酯化 20 min, 用 1 mol/L 的氢氧化钠滴定至平衡点。

邻苯二甲酸酐混合溶液配比为: 150 g 邻苯二甲酸酐, 24.2 g 吡啶和 1000 g 二氧六环混合而成。

羟值计算公式:

$$\text{羟值} = (B - A) N \times 56.1/W + \text{酸值}$$

式中: A—样品消耗的 NaOH, mL;

B—空白样消耗的 NaOH, mL;

N—NaOH 的摩尔浓度, mol/L;

W—液化产物的重量, g。

### 3. 结果与分析

#### 3.1. 对残渣含量的影响

碳酸乙烯酯(EC)与聚乙二醇(PEG)的质量混合比对玉米秸秆液化产物残渣含量的影响见图 1。从图 1 中可以看出,当 EC/PEG 的质量比为 1:0 时,残渣含量最低,为 5.51%,也就是说当液化剂仅为 EC 时,在 90 min 反应时间内,玉米秸秆被液化的最彻底。而随着在混合液化剂中 EC 含量的降低,即聚乙二醇含量的增加,液化产物残渣含量逐渐升高。从图中还可以看出,在 EC/PEG400 = 4:6 时液化产物的残渣含量与 2:8 和 0:1 处的相比,相差不大,这显示在 EC/PEG 混合液化剂中,EC 对玉米秸秆液化效果的影响有一个临界值,在本实验中为 4:6。当 EC 的含量低于这个值时,EC 对秸秆的液化效果就变得不明显。这可能是由于 EC 与 PEG400 共混体系中,秸秆的液化过程是分阶段进行的,首先是 EC 与秸秆发生反应,当 EC 消耗到一定程度后 PEG400 才开始发生作用。

#### 3.2. 对液化产物酸值的影响

混合液化剂中 EC 与 PEG400 的质量比对玉米秸秆液化物酸值的影响见图 2。从图 2 可以看出,随着混合液化剂中 EC 含量的降低,产物的酸值先降低后增加,在 EC/PEG400 = 4:6 时达到最低值 7.23。在 EC/PEG = 1:0 时,酸值为 10.82; EC/PEG400 = 0:1 为 11.52。

Yamada 的研究已经证实,秸秆等生物质在多元醇中的液化过程主要是醇解过程,而随着反应的进行伴随有氧化反应和缩合反应发生。氧化反应和缩合反应是酸值增加的主要原因。在 EC/PEG400 混合体系中,溶剂可能是分阶段发生作用,首先是 EC 发生反应,而后是 PEG400 发生作用。EC 首先使秸秆发生醇解变成小分子化合物,随着反应时间的增加,这些小分子化合物发生氧化反应,形成酸类等物质,导致产物的酸值增加。但是这些酸类物质可能与 PEG400 发生酯化等反应,进而使酸值降低。这可能是随着 PEG400 含量增加酸值降低的主要原因。当 EC 含量为 4:6 时,PEG400 开始发生主要作用,秸秆在 PEG400 的作用下主要发生醇解反应,PEG400 含量越高,醇解反应越彻底,产物中小分子化合物含量越多,氧化反应发生的机率越高,从而致使酸值升高。

#### 3.3. 对液化产物羟值的影响

EC/PEG 混合液化剂对秸秆液化物羟值的影响如图 3 所示。从图三可以看出,随着混合液化剂中 PEG400 的增加,产物的羟值逐渐升高,从 21.75 mgKOH/g 到 229.32 mgKOH/g。这可能主要是由于 EC

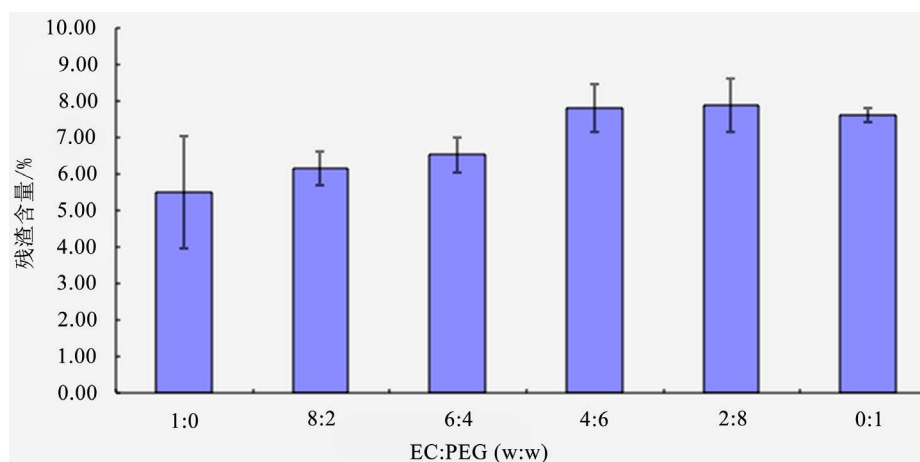
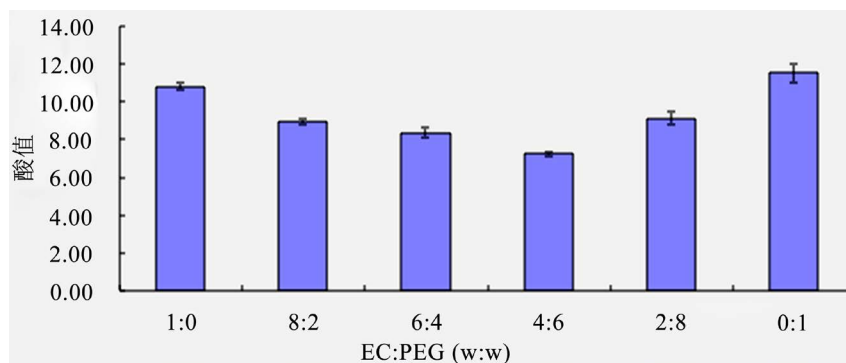
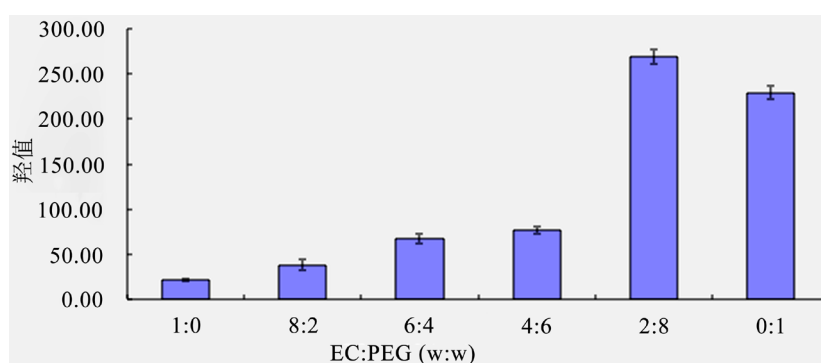


Figure 1. Effects of the mass ratio of EC and PEG on residue content of the liquefied product  
图 1. EC 与 PEG 的质量比对残渣含量的影响



**Figure 2.** Effects of the mass ratio of EC and PEG on acid value of the liquefied product  
**图 2.** EC 与 PEG 的质量比对液化产物的酸值的影响



**Figure 3.** Effects of the mass ratio of EC and PEG on hydroxyl value of the liquefied product  
**图 3.** EC 与 PEG 的质量比对液化产物的羟值的影响

使秸秆转化成的小分子化合物，更容易发生氧化等反应，致使羟值降低。而随着 EC 含量的增加，氧化反应减弱，羟值升高。当 PEG400 对秸秆的转化占主导作用时，临界点为 EC/PEG400 = 4:6，秸秆主要发生醇解反应，产物的羟值迅速升高。这与酸值的升高相一致。

#### 4. 结论

玉米秸秆在 EC 与 PEG400 的共混物中能够被成功转化为液体物质。在 EC 与 PEG400 共混体系中，随着 EC 含量的降低，液化物的残渣含量逐渐升高；酸值先降低后增加；羟值逐渐升高。在 EC 与 PEG400 共混体系中，液化剂可能是分阶段发生作用的，首先是 EC 发生作用，而后是 PEG400 发生作用，临界点为 EC/PEG400 = 4:6 w/w。

#### 致 谢

本研究在实施过程中得到了单位同事和本行业专家的悉心指导和支持，在数据测定与分析过程中得到了华北电力大学王体朋副教授的支持与帮助，在此表示感谢。

#### 参考文献

- [1] 李伟, 蔺树生, 谭豫之, 等. 作物秸秆综合利用的创新技术[J]. 农业工程学报, 2000, 16(1): 14-17.
- [2] Shiraishi, N., Shirakawa, K. and Kurimoto, Y. (1992) Japanese Patent, 106128.
- [3] Yamada, T. and Ono, H. (1999) Rapid Liquefaction of Lignocellulose Waste by Using Ethylene Carbonate. *Biore-source Technology*, **170**, 61-67. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00008-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00008-5)
- [4] 梁凌云. 秸秆热化学液化工艺和机理的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 中国农业大学, 2005.

**知网检索的两种方式：**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2164-5507，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[hjas@hanspub.org](mailto:hjas@hanspub.org)