

文章编号:0254-0096(2018)12-3483-07

木质纤维生物质加压液化制备烷基糖苷类 精细化学品过程研究

苏秋丽¹, 蒋剑春^{1,2}, 冯君锋¹, 李芳琳¹, 徐俊明^{1,2}

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点开发实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 南京 210042; 2. 江苏强林生物能源材料有限公司, 溧阳 213364)

摘要:以杨木为研究对象,阐明加压液化过程中木质纤维结构变化规律和产物的形成机理,合成理化性质相近的糖苷类化合物,为液化产物的高值化利用提供新的途径。结果表明:当 $m_{\text{杨木}}:m_{\text{甲醇}}=1:12$ 、浓硫酸2.5%(以杨木质量为基准)、反应时间10 min、反应温度200 °C的条件下,液化转化率为78.20%,甲基糖苷得率为57.76%。气相色谱仪-质谱联用仪(GC-MS)、液相色谱仪(HPLC)分析表明,在120~180 °C之间主要是半纤维素分解,200 °C后,以纤维素分解为主。X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)结果显示,在120~200 °C之间,由于非结晶区木质素和半纤维素降解,液化残渣纤维结晶度相对提高20%~50%,当反应温度超过200 °C,由于纤维素结晶区破坏,结晶度降低约12%。

关键词:木质纤维; 加压液化; 液化机理; 甲基糖苷

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

0 引言

中国每年产生林业废弃物的总量约为2亿t,将其作为燃料使用或直接抛弃都会带来环境污染。通过将林业废弃物转化为可利用资源,可取得环境保护和高效利用生物质能源的双重收益^[1,2]。加压液化是一项生物质热化学转化技术,但加压液化产物成分复杂,有酸类、酯类、糖类、酚类等400余种有机物,不适合直接作为化学品或燃料油使用。为此,科研工作者对这一技术进行了深入研究^[3-5]。Brand等^[6]在超临界乙醇体系中考察反应时间、温度、固液比和压力对生物质液化实验影响,结果表明:当不加催化剂、温度400 °C、时间120 min、固液比0.06 g/g时,生物质原油得率为65.80%,且生物质原油具有更低的分子量和更高的产率。李润东等^[7]研究了溶剂水和乙醇对水稻秸秆液化的影响,实验结果表明,在乙醇溶剂中375 °C时液化转化率为78.93%。

这些研究都表明生物质可被有效醇解,但并未

过多涉及醇解产物高值化利用和醇解液化三大组分变化规律。本课题组也对此进行了大量研究工作^[8-12]。徐俊明等^[8]的研究结果显示,甲醇作溶剂既可提高液化转化率,也可阻止液化产物糖衍生物进一步分解,提高了糖的稳定性。冯君锋等^[9]通过竹屑在甲醇-甘油中液化实验表明,产物分离多糖苷相中多糖苷约占41.81%。本文考察不同温度对液化过程及烷基糖苷得率影响。通过对液化产物进行分级处理;对原料和液化残渣进行对比分析,阐明加压液化过程中木质纤维结构变化规律和产物形成机理,合成理化性质相近的糖苷类化合物,期为液化产物的高值化利用提供新的途径。

1 实验

1.1 实验原料、试剂、仪器

实验所用药品:98%浓硫酸、无水甲醇、乙酸乙酯、氢氧化钠;实验原料:杨木经盘磨机热磨预处理,原料过筛40目,105 °C烘箱烘干5 h至恒重,放入干燥器冷却,备用。实验用仪器:液化高压釜

收稿日期:2016-08-15

基金项目:国家自然科学基金(31530010);中国林科院中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(CAFYBB2014ZD003)

通信作者:徐俊明(1981—),男,博士、研究员,主要从事生物质热化学转化方面的研究。lang811023@163.com

(FYX-1 型, 容积 1 L, 大连自控设备厂)。

利用元素分析仪 (Vario MICRO 型, 德国 Elementar 公司) 对原料中的 C 和 H 元素的质量分数进行测定, 根据差量法得到 O 元素的质量分数。采用 X 射线粉末多晶衍射仪 (D8 型, 德国布鲁克公司) 对原料和液化残渣进行 X 射线衍射分析, 分析原料和液化残渣纤维结构结晶区的变化。铜靶扫描 ($\lambda=0.154$ nm), 扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$ 。为观察液化实验对原料表面形态的影响, 利用扫描电子显微镜 (3400-1 型, 日本日立公司) 在放大 1000 倍的条件对原料和液化残渣的表面形态进行观察分析。

采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS, 7890N/5975N 型, 美国 Agilent 公司) 分析烷基糖苷的物质组成, 样品用甲醇溶解后进样。HP-5 型色谱柱 (30 m \times 0.05 μ m \times 0.32 nm (i, d) 型毛细管柱), 氢火焰离子检测器, WSC 气相色谱工作站, 检测条件: 45 $^\circ$ C (5 min)—250 $^\circ$ C (20 min), 升温速率为 5 $^\circ$ C/min, 馏分进样口温度为 250 $^\circ$ C, 载气为氦气, 流量 1.6 mL/min, 进样量 0.2 μ L。质谱条件: 电离方式 EI 源, 能量 70 eV, 离子源温度 230 $^\circ$ C, 质量为 50~550 m/z。

利用高效液相色谱仪对液化产物烷基糖苷的含量进行分析。分析检测条件: LCsolutions HPLC 系统, Aminex HPX-87H 柱 (300 m \times 7.8 mm), 检测器为示差检测器, 柱温为 65 $^\circ$ C, 测试所用流动相 5 mmol/L 硫酸溶液, 流速 0.6 mL/min, 进样量 20 mL。采用外标法计算五碳糖苷和六碳糖苷浓度含量, 图 1 分别为甲基- β -吡喃木糖苷、甲基- α -D-吡喃半乳糖苷的标准曲线。

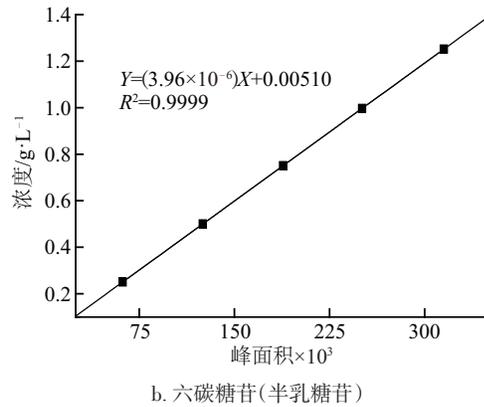
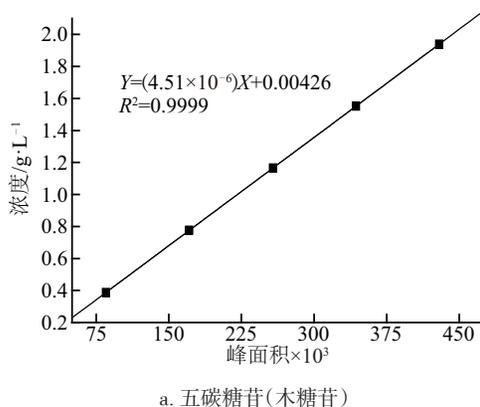


图 1 五碳糖苷和六碳糖苷的浓度测定标准曲线
Fig. 1 The standard curve of concentration of methyl xyloside and methyl galactopyranoside

为评价液化效果说明实验现象, 称量液化残渣质量并计算收率^[13]。残渣率 x 及液化率 X 为:

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

$$X = 1 - x \quad (2)$$

式中, m ——液化残渣的绝干质量, g; m_0 ——木屑的绝干质量, g。

烷基糖苷类和杂多酚类物质得率 x_1 为:

$$x_1 = \frac{m_1}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, m_1 ——烷基糖苷类物质或杂多酚类物质的质量, g。

原料和液化反应残渣纤维结构结晶区相对结晶度 a 为^[14]:

$$a = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100\% \quad (4)$$

式中, I_{002} ——002 面峰的强度, 即结晶区的衍射强度; I_{am} —— 2θ 为 16° 时峰的强度, 即无定形区的衍射强度。

结晶度宽度 W 为^[14]:

$$W = \frac{K\lambda}{\Delta\theta \times \cos\theta} \quad (5)$$

式中, K ——形状系数, 取 0.9; λ ——射线波长, 取 0.154 nm; $\Delta\theta$ ——002 面的半峰宽, ($^\circ$); θ ——002 面的晶格反射角度, ($^\circ$)。

1.2 原料分析

参照国家标准 GB/T 2677.10—95、GB/T 2677.9—94、GB/T 2677.8—94 分别测定原料综纤维素、半纤维素和木质素的含量。杨木原料的元素分析和成分分析见表 1。

表1 杨木的元素分析和成分分析(干基)

Table 1 Chemical and element compositions of poplar samples (dry basis)

元素分析/%					组分/%		
[C]	[H]	[O]	[N]	[S]	酸不溶木素	综纤维素	戊聚糖
45.32	5.91	48.60	0.17	—	20.11	75.70	23.89

1.3 实验过程

称取绝干重杨木原料 40 g, 甲醇 480 g, 浓硫酸 1 g 加入到高压釜中, 以升温速率 3 °C/min 升至反应温度, 不断搅拌, 反应 10 min 后通入冷却水使反应釜内液体迅速冷却至室温, 反应结束后将液体倒出并称重。对液化产物进行抽滤, 滤渣放入烘箱中, 105 °C 下干燥至恒重; 滤液中加入一定量 NaOH 溶液调节 pH 值为 7。滤液中的甲醇旋转蒸发后, 有杂多酚析出, 旋蒸液加入一定质量的蒸馏水, 水溶相经旋转蒸发蒸馏水后即可得到水溶相产品, 经检测水溶相产品主要为甲基糖苷类物质。主要技术路线图如图 2 所示。

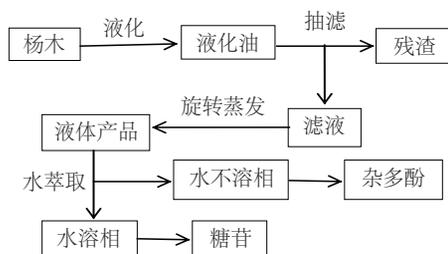


图2 主要技术路线图

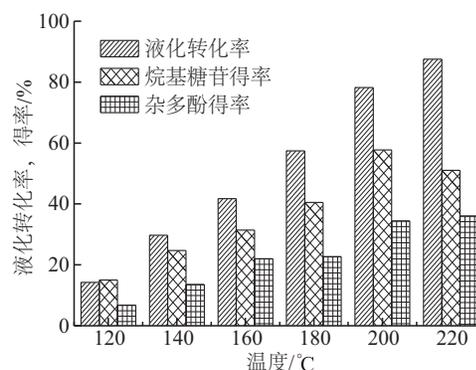
Fig. 2 Technical route of liquefaction

2 结果与讨论

2.1 杨木液化的物料衡算

图 3 为液化实验在不同温度下液化转化率和产物得率的柱状图。由图 3 可知, 反应温度为 200 °C 时, 液化转化率为 78.20%, 烷基糖苷得率为 57.76%。杨木加压液化实验液化转化率随温度的升高不断增大, 这是因为随着温度的升高, 溶剂对原料结构的破坏力增加, 原料的细胞渗透性增大, 从而促进了原料的溶解, 残渣量减少, 液化转化率增大。产物甲基糖苷得率先增后减, 在 200 °C 时达到最大值(57.76%)。甲基糖苷主要来自于半纤维素和纤维素的醇解, 当温度升高到 220 °C 时, 木质素分解量增加, 副产物杂多酚得率增大。综合考虑能

量消耗和产物得率, 较佳反应温度为 200 °C。



原料 40 g, 甲醇 480 g, 硫酸 1 g, 反应时间 10 min

图3 在不同温度下杨木液化的物料衡算

Fig. 3 Conversion of poplar sample in different temperature

2.2 产物甲基糖苷的分析

液化油经一系列分级分离得到的物质有甲基糖苷和杂多酚等, 本文以产物甲基糖苷的分析为主。甲基糖苷由纤维素和半纤维素在甲醇作溶剂时醇解得到, 且纤维素醇解主要得到六碳糖苷, 半纤维素醇解主要得到五碳糖苷。120~220 °C (间隔 20 °C) 甲基糖苷 GC-MS 的分析结果如图 4。

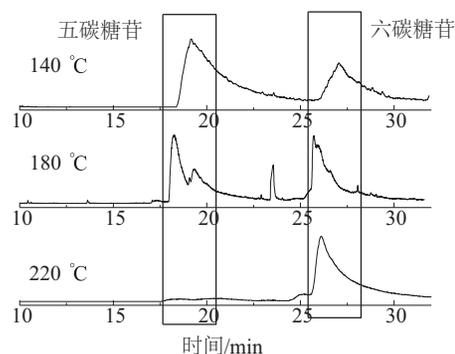


图4 不同液化温度下烷基糖苷的GC-MS和HPLC分析图谱

Fig. 4 TIC of liquefaction production of alkyl glycoside in different temperature

由图 4 可知, 五碳糖苷出峰时间在 18~20 min, 主要有甲基-β-木糖苷、甲基-β-D-吡喃糖苷和甲基-

β -D-阿拉伯吡喃糖苷等;六碳糖苷出峰时间在 25~26 min,主要有甲基- α -D-半乳糖苷、甲基甘露糖苷和甲基- β -D-葡萄糖苷。图 4 为液化温度为 140、180、220 °C 时烷基糖苷 GC-MS 分析图谱。由图 4 可知,在 140 °C 时,五碳糖苷的相对含量比六碳糖苷高,产物中五碳糖苷占据主要成分,说明在 140 °C 下半纤维素比纤维素更易分解;半纤维素的醇解质量大于纤维素的醇解质量;在 180 °C 时,五碳糖苷和六碳糖苷的含量相当;而到 220 °C 时,六碳糖苷的相对含量已远远大于五碳糖苷。说明随着温度的升高,纤维素几乎完全发生分解,而半纤维素在温度较低时已醇解为五碳糖苷,温度升高时,五碳糖苷会继续醇解为糠醛或酯类物质,分析原因是在温度较低时,半纤维素较易分解,而纤维素在温度较高时才会发生分解。

对不同液化温度下得到的甲基糖苷进行高效液相分析,结果如图 5 所示。由图 5 可知,以木糖苷为代表的五碳糖苷主要由半纤维素醇解得到,在 120~220 °C 液化温度下,浓度呈先增后减的变化规律,在 160 °C 液化条件下木糖苷浓度达到最大值,为 8.75 mg/mL。以半乳糖苷为代表的六碳糖苷主要由纤维素醇解得到,在液化过程中,半乳糖苷浓度呈不断增加的趋势,在 220 °C 时浓度达到最大值 (9.37 mg/mL)。综合考虑木糖苷和半乳糖苷浓度的变化趋势,在液化反应温度小于 180 °C 时木糖苷浓度大于半乳糖苷,当温度高于 180 °C 时半乳糖苷浓度大于木糖苷浓度。烷基糖苷 HPLC 的测试结果与 GC-MS 的分析结果相同,从而证明,低温度更有利于半纤维素的分解,高温更有利于纤维素的分解。

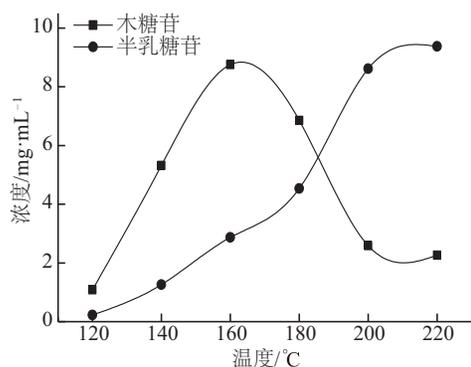


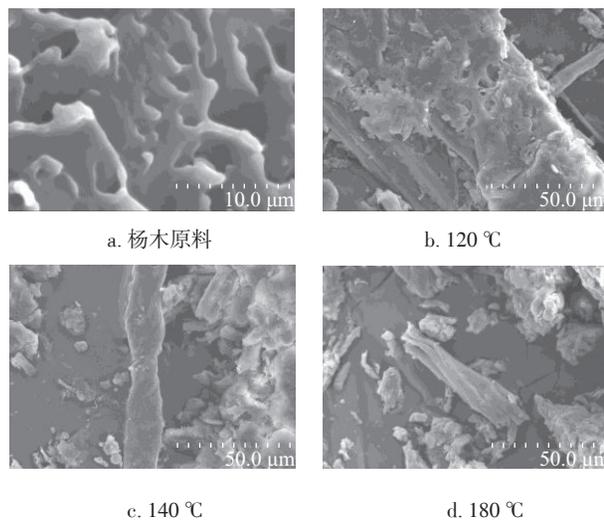
图 5 不同温度下液化产物甲基糖苷的高效液相色谱分析结果

Fig. 5 HPLC analysis of liquefied product of alkyl glycoside in different temperature

2.3 残渣的分析

2.3.1 扫描电子显微镜(SEM)结果分析

杨木原料和液化残渣进行 SEM 分析如图 6 所示。由图 6a 可见,杨木原料形状规则,表面光滑。由图 6b~图 6f 可知,经过加压液化反应,样品表面的结构受到不同程度的破坏。图 6b 为 120 °C 液化残渣的 SEM 分析结果,样品表面出现空洞。从图 3 杨木液化物料衡算结果可知,有杂多酚类物质产生,为木质素分解而来;由 2.2 节中烷基糖苷 GC-MS 和 HPLC 分析可知,有五碳糖苷的生成为半纤维素分解而来。综合分析可知,图 6b 中样品纤维结构表面的空洞为半纤维素和木质素的分解所致。120 °C 时液化反应对结构的破坏程度较小,大部分纤维结构并未参与反应,从图 6b 可看出,反应前样品形状规则,表面光滑。如图 6c~图 6e 所示,随着温度的升高,残渣的结构变松散,被溶解的程度逐渐增强,在 220 °C 时原料完全醇解成颗粒状物质,几乎完全反应。由图 6c~图 6e 可知,纤维结构慢慢变松弛,宽度变小,在 220 °C 细胞完全醇解成颗粒状物质,原料几乎完全反应。结合 2.2 节中烷基糖苷 GC-MS 和 HPLC 分析综合考虑可知:随着温度的升高,原料的渗透性增加,液化反应对细胞的破坏力增加,溶剂进入结晶区溶解纤维素破坏结晶区,纤维素结晶度下降,纤维素被分解。综合以上分析,在不断反应的过程中,木材的纤维结构在宽度和长度上不断减小,是一个不断被剥离的过程,且半纤维素的分解发生在低温度段,随着温度的不断升高,纤维素醇解的质量不断增加。



a. 杨木原料

b. 120 °C

c. 140 °C

d. 180 °C

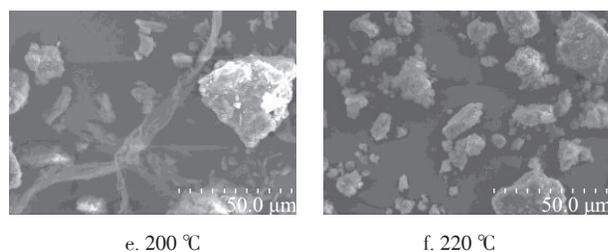


图6 杨木原料和不同温度液化得到残渣的扫描电镜图
Fig. 6 SEM analysis of poplar sample and liquefied residue in different temperature

2.3.2 X 射线衍射结果分析

半纤维素和木质素的存在状态影响纤维素的结晶度,通过对纤维素结晶度的考察来进一步推断3种物质在反应过程中的变化。本研究对加压液化产生的残渣进行XRD分析,考察原料在经过不同温度液化后,液化残渣的结晶度及晶区宽度、晶面衍射峰位置的变化规律。如图7和表3所示。

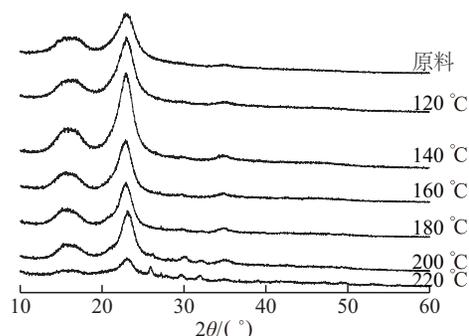


图7 不同温度残渣的X射线衍射图谱
Fig. 7 XRD analysis of poplar sample and liquefied residue in different temperature

表3 不同温度下残渣的相对结晶度和结晶区宽度
Table 3 Crystallinity index and cellulose crystals width of poplar sample and liquefied residue in different temperature

序号	液化温度/°C	002晶面角度/(°)	相对结晶/%	结晶区宽度/nm
0	原料	23.00	38.09	0.87
1	120	22.98	51.72	0.61
2	140	22.92	56.17	0.69
3	160	22.80	47.30	0.72
4	180	22.89	46.78	0.74
5	200	23.13	52.21	0.81
6	220	23.03	33.19	0.85

当液化温度分别为120、140、160、180、200、220 °C时,液化残渣纤维素的相对结晶度分别为51.72%、56.17%、47.30%、46.78%、52.21%、33.19%,与原料结晶度相比,残渣的结晶度分别增加了35.78%、47.47%、24.18%、22.81%、37.07%、-12.86%,表明在120~220 °C高压液化范围内,杨木纤维素结晶度随温度的升高呈增加—减小—增加—减小的变化规律。同时通过XRD分析得出原料和液化残渣显微结构结晶区宽度数据,随着液化温度的升高,液化残渣纤维结晶区的宽度不断增加。120~140 °C时液化残渣的结晶度比原料的结晶度有明显提高,分析原因是原料在液化温度下,非结晶区的半纤维素和木质素发生部分溶解,由对产物烷基糖苷和对液化残渣的分析可知,在120~140 °C已有五碳糖苷和杂多酚类物质生成。160~180 °C时纤维素的结晶度下降,分析原因可能是H⁺对纤维素的非结晶区有很好的水解作用,六碳糖苷得率不断增加,反应过程中的H⁺主要来自催化剂和半纤维素分解产生的羧酸类物质^[13]。220 °C时结晶度下降,是因为温度升高,原料纤维结构结晶区破坏,结晶区的纤维素分解。

3 结论

本研究阐明了加压液化过程中木质纤维结构变化规律和产物的形成机理,合成了理化性质相近的糖苷类化合物。实验结果表明在原料40 g,甲醇480 g,浓硫酸1 g,反应时间为10 min,反应温度200 °C条件下,杨木的液化转化率为78.20%,产物甲基糖苷的得率达到最大值,为57.76%。通过对液化产物甲基糖苷GC-MS、HPLC分析结果表明,半纤维素的分解在低温度段,而纤维素的分解则发生在相对较高的温度下。这一结果在对液化残渣的SEM、XRD分析结果中均得以验证。在反应温度120~200 °C范围内,由于非结晶区的木质素和半纤维素降解,液化残渣纤维结晶度相对提高了20%~50%,当反应温度超过200 °C,由于纤维素结晶区的破坏,纤维素被大量分解,结晶度降低了约12%。这些实验研究为液化产物的高值化利用提供了新的途径。

[参考文献]

[1] Li Zheng, Zeng Xianhai, Tang Xing, et al. In-situ-

- prepared nanocopper-catalyzed hydrogenation-liquefaction of biomass in a glycerol-methanol solvent for biofuel production[J]. *Energy Fuels*, 2014, 28: 4273—4281.
- [2] Ramsurn Hema, Gupta Ram B. Production of biocrude from biomass by acidic subcritical water followed by alkaline supercritical water two-step liquefaction[J]. *Energy Fuels*, 2012, 26: 2365—2375.
- [3] Huber George W, Iborra Sara, Corma Aveline. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry catalysis, and engineering[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(9): 4044—4098.
- [4] 吕东灿, 刘运权, 王 夺, 等. 生物油的分离及其产品应用[J]. *林产化学工业与工业*, 2013, 33(4): 137—143.
- [4] Lyu Dongcan, Liu Yunquan, Wang Duo, et al. Separation of chemical from bio-oil and their application projects[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2013, 33(4): 137—143.
- [5] 王 刚, 梁小蕊, 薛钦昭, 等. 生物质高压液化技术影响因素分析及展望[J]. *可再生能源*, 2008, 26(4): 31—40.
- [5] Wang Gang, Liang Xiaorui, Xue Qinzhaoh, et al. Analysis on the influencing factors of biomass high-pressure liquefaction technology and its prospect[J]. *Renewable Energy Resources*, 2008, 26(4): 31—40.
- [6] Brand Steffen, Susanti Ratna Frida, Kim Seok Ki, et al. Supercritical ethanol as enhanced medium for lignocellulosic biomass liquefaction: Influence of physical process parameters[J]. *Energy*, 2013, 59: 173—182.
- [7] Li Rundong, Li Bingshuo, Yang Tianhua, et al. Sub-supercritical liquefaction of rice stalk for the production of bio-oil: Effect of solvents[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 198: 94—100.
- [8] Xu Junming, Jiang Jianchun, Hse Chungyun, et al. Renewable chemical feedstocks from integrated liquefaction processing of lignocellulosic materials using microwave energy[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14: 2821—2830.
- [9] 冯君锋, 蒋剑春, 徐俊明, 等. 生物质液化油分级产物的分离和综合利用研究[J]. *林产化学与工业*, 2014, 34(6): 61—68.
- [9] Feng Junfeng, Jiang Jianchun, Xu Junming, et al. Separation and utilization of classification products in liquefied oil of biomass[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2014, 34(6): 61—68.
- [10] 贺小亮, 蒋剑春, 徐俊明, 等. 松木屑乙二醇/甲醇复合溶剂液化及液化产物分析[J]. *可再生能源*, 2014, 32(11): 1718—1723.
- [10] He Xiaoliang, Jiang Jianchun, Xu Junming, et al. Liquefaction of sawdust using glycerin and methanol mixture as solvents and analysis of liquefied products [J]. *Renewable Energy Resources*, 2014, 32(11): 1718—1723.
- [11] Xu Junming, Jiang Jianchun, Hse Chungyun, et al. Effect of methanol on the liquefaction reaction of biomass in hot compressed water under microwave energy[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(8): 4791—4795.
- [12] 杨中志, 蒋剑春, 徐俊明, 等. 甘油-甲醇复合溶剂液化松木屑实验研究[J]. *林产化学与工业*, 2013, 33(4): 67—72.
- [12] Yang Zhongzhi, Jiang Jianchun, Xu Junming, et al. Liquefaction of sawdust using glycerin and methanol mixture as solvents[J]. *Chemistry and Industry of Forest Product*, 2013, 33(4): 67—72.
- [13] Zhang Pengpeng, Tong Dongshen, Lin Chunxiang, et al. Effects of acid treatment on bamboo cellulose nanocrystals[J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2014, 9: 686—695.
- [14] Boujemaoui Assya, Mongkhontreerat Surinthra, Malmström Eva, et al. Preparation and characterization of functionalized cellulose nanocrystals[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115: 457—464.

STUDY ON PREPARATION OF ALKYL GLYCOSIDE FINE CHEMICALS BY PRESSURIZED LIQUEFACTION OF LIGNOCELLULOSIC BIOMASS

Su Qiuli¹, Jiang Jianchun^{1,2}, Feng Junfeng¹, Li Fanglin¹, Xu Junming^{1,2}

(1. *Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab of Forest Chemical Engineering, SFA; Jiangsu Province Key Lab of Biomass Energy and Materials, Nanjing 210042, China;*

2. *Jiangsu Qianglin Bio-energy and Bio-materials Co., Ltd., Liyang 213364, China)*

Abstract: Taking poplar as the research object, the changes of lignocellulosic structure and the formation mechanism of the product during the process of pressurized liquefaction are clarified and the glycosidic compounds with similar physical and chemical properties are synthesized to provide a new way for the high value utilization of liquefied products. The results show that when the optimal conditions are $m_{\text{poplar}} : m_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1:12$, the dosage of concentrated sulfuric acid is 2.5% (based on the quantity of poplar), reaction time is 10 min and reaction temperature is 200 °C, the liquefaction conversion rate is 78.20% and the yield of methyl glucoside is 57.76%. The methyl glucoside is characterized by Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS) and High Performance Liquid Chromatography (HPLC) analysis, and the results show that it is mainly decomposed by hemicellulose at 120-180 °C, and decomposed by cellulose after 200 °C. The liquefaction residue is characterized by X-ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (SEM). The results show that in 120-200 °C, due to the degradation of lignin and hemicellulose in the amorphous zone, the crystallinity of the liquefied residue fiber is increased by 20%-50%. When the reaction temperature exceeds 200 °C, the crystallinity decreases 12% due to the destruction of the cellulose crystal region.

Keywords: lignocellulosic biomass; pressurized liquefaction; liquefaction mechanism; alkyl glycoside