

竹木质素的 NaOH-乙醇水溶液热降解及产物分析*

卫瑾瑾, 刘健, 甘礼惠, 龙敏南[†]

(厦门大学能源学院, 厦门 361102)

摘要: 本研究以 NaOH-乙醇水溶液为溶剂体系对竹木质素进行热降解, 主要考察了 NaOH 浓度、反应温度、反应时间、乙醇用量等条件对竹木质素降解转化为酚类化合物的影响。通过 GC-MS 及 FT-IR 对降解产物进行分析检测, 得出最佳反应条件为: 竹木质素 5 g, NaOH 浓度 (基于乙醇水溶液) 20 g/L, 乙醇 10 mL, 反应时间 2 h, 反应温度 240°C。在此条件下, 降解产物中总的酚类化合物的相对峰面积为 73.88%, 残渣率为 30.67%。竹木质素的降解主要产物是酚类化合物: 苯酚 (17.98%)、2-甲氧基苯酚 (16.49%) 及 1,2-苯二酚 (10.03%)。与现有文献相比, 本文竹木质素在碱性乙醇溶剂体系中降解能够获得较高产量的酚类化合物, 有望实现竹木质素的高值化利用。

关键词: 竹木质素; 碱性乙醇溶剂; 热降解; 酚类化合物

中图分类号: TK6

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2014.04.002

Thermal Degradation of Bamboo Lignin in Alkaline Ethanol Solvent and Product Analysis

WEI Jin-jin, LIU Jian, GAN Li-hui, LONG Min-nan

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: The thermal degradation of bamboo lignin in NaOH-ethanol solvent system was studied in this work. The effects of NaOH concentration, reaction temperature, reaction time, and dosage of ethanol on the phenolic products were investigated, respectively. The degradation products were analyzed by GC-MS and FT-IR. The optimum conditions were achieved as follows: $m_{\text{bamboo lignin}} = 5 \text{ g}$, C_{NaOH} (in alcohol aqueous systems) = 20 g/L, $V_{\text{ethanol}} = 10 \text{ mL}$, reaction temperature is 240°C and reaction time is 2 h. The total relative peak area of phenolic products in the degradation products was 73.88%, and the yield of residue was 30.67%. The main products of bamboo lignin degradation were phenols, such as phenol (17.98%), 2-methoxyphenol (16.49%) and 1,2-benzenediol (10.03%). The results indicated that higher yield of phenolic products was obtained under the optimized conditions compared with the reports. This work showed the potential to degrade bamboo lignin into high value products in NaOH-ethanol solvent system.

Key words: bamboo lignin; NaOH-ethanol solvent system; thermal degradation; phenolic products

0 引言

随着后化石经济时代的到来, 利用可再生的生物质资源来替代化石资源越发受到人们的广泛关注。木质素是一种存在于大部分陆地植物木质部中的复杂高分子化合物, 将木质素在合适的条件下降解为酚、苯、香兰素、苯甲醛、苯甲酸及其他低分子芳香族和杂环化合物, 再通过适当的手段分离纯化, 可获得高价值的产品^[1,2]。

木质素降解的主要原因是结构中化学键的断裂。

酸碱性催化剂能够提供酸碱中心或激活木质素的溶剂, 从而促进醚键的断裂^[3]。由于木质素在 NaOH 溶液中的溶解性好, 反应基本处于均相体系, 降解更加彻底, 残渣率也较低^[4]; 另外, 醇类溶剂在降解反应中可作用于木质素的醚键, 引起醚键断裂, 从而导致木质素降解。同时, 乙醇作为反应的供氢溶剂, 在超/亚临界条件下, 性质与非极性有机溶剂类似, 有助于溶解非极性的有机物及无机气体^[5,6]。

在木质素降解的相关文献中, 单独采用碱性或

* 收稿日期: 2014-04-21

修订日期: 2014-05-26

基金项目: 农业部“引进国际先进农业科学技术”项目 (2013-Z70); 福建省自然科学基金 (2012J05029)

[†] 通信作者: 龙敏南, E-mail: longmn@xmu.edu.cn

者醇类溶剂对木质素进行降解的研究较多。Miller等^[7]发现超临界乙醇比超临界甲醇更能有效地降解木质素；徐敏强等^[8]在285℃下，采用乙醇溶剂对木质素进行催化液化，得到有机相的收率为61.7%。本研究采用NaOH-乙醇水溶液复合溶剂体系对木质素进行热降解，对NaOH浓度、反应温度、反应时间、乙醇用量等条件进行优化，对竹木质素热降解得到的产物进行分离及处理，并分别通过GC-MS及红外光谱法对降解后所得液体产物及固体残渣进行分析检测。

1 实验部分

1.1 实验材料

竹木质素由福建省漳州伯能生物能源有限公司提供，粉碎过筛，取低于50目的粉末干燥至恒重备用，其它化学试剂均为分析纯。采用文献[9]的碱性双氧水法预处理竹粉得到滤液，置于60℃恒温水浴锅中，边搅拌边滴加10%的H₂SO₄溶液，调pH值至2.0，大量木质素沉淀析出，所得沉淀经过板框压滤机过滤，取足量的去离子水，边搅拌边滴加10% H₂SO₄溶液，调pH值至2.0后对木质素沉淀进行洗涤2~3次，并离心分离，所得沉淀在常温下真空干燥48h以上，即可得到干燥的碱木质素，即本实验使用的竹木质素。根据GB/T 2667.3-93、GB/T 2667.2-93、GB/T 2677.8-94、GB 10337-89及官能团分析方法^[10]，测定竹木质素的组成成分和化学性质，如表1所示。

表1 竹木质素的组成成分及化学性质
Table 1 The components and chemical properties of bamboo lignin

组分/官能团	含量/%
水分	12.19
灰分	0.697
糖分	2.98
酸溶性木质素	8.45
酸不溶性木质素	73.99
酚羟基	2.97
醇羟基	3.88
总羟基	6.85

降解反应设备是威海汇鑫设备公司购买的GSH0.1/20磁力反应釜，日本岛津公司的GC-MS QP2010 Plus、美国热电公司的傅立叶红外光谱仪 Nicolet Avatar 330 分别对热降解产物进行分析检测。

1.2 竹木质素的热降解条件优化

通过探索性实验得出，竹木质素和NaOH-乙醇水溶液溶剂体系的固液比在1:10(g/mL)时，竹木质素能够充分溶解。实验过程中，每次在烧杯中装5g竹木质素，加入NaOH和乙醇水溶液50mL搅拌使木质素充分溶解，将木质素溶液转入反应釜后升至适当的温度，反应一定时间后，通冷却水降至室温后取出降解产物。竹木质素采用NaOH-乙醇水溶液复合溶剂体系热降解，对NaOH浓度、反应时间、反应温度、乙醇用量等条件进行优化，如表2所示。

表2 竹木质素热降解的条件优化实验
Table 2 The optimization of bamboo lignin thermal degradation conditions

序号	影响因素			
	NaOH(基于乙醇水溶液)/g·L ⁻¹	反应时间/h	反应温度/℃	无水乙醇(≥99.7%)/mL
1	0	2	260	0
2	10	2	260	0
3	20	2	260	0
4	30	2	260	0
5	40	2	260	0
6	20	0.5	260	0
7	20	1	260	0
8	20	2	260	0
9	20	3	260	0
10	20	4	260	0
11	20	2	200	0
12	20	2	220	0
13	20	2	240	0
14	20	2	260	0
15	20	2	280	0
16	20	2	260	0
17	20	2	260	10
18	20	2	260	20
19	20	2	260	25
20	20	2	260	30

1.3 降解产物的分离

反应结束,待反应釜冷却至室温后,打开反应釜,将降解产物移入离心管中,并用乙醇反复冲洗,将釜内降解产物全部取出,并将冲洗液置于另一个离心管中。经离心后,把下层沉淀收集起来,上清液经已烘干称重的滤纸抽滤,得到滤液 A 和滤渣。所得的滤液 A 用盐酸调节 pH 值至 1 ~ 2,将溶液中的残余木质素沉淀,经过滤和离心后,得滤液 B 和残余木质素。将滤液 B 和等体积的乙酸乙酯在分液漏斗中充分震荡进行萃取,取上层有机相留作备用。滤渣与残余木质素置于 100℃ 下烘干,称重后保存备用。

1.4 降解产物的分析

萃取后的有机相经过滤后进行 GC-MS 检测;固体残渣经烘干至恒重后进行红外光谱检测,并与竹木质素原料的红外光谱图进行对比分析。

GC-MS QP2010 Plus 色谱柱为 Rtx-5ms(30.0 mm × 0.25 mm × 0.25 μm);高纯 He 作为载气,流速为 1.85 mL/min;进样量为 1 μL,采用自动进样方式;分流比为 15 : 1;柱箱升温程序:50℃,保持 5 min,

以 4℃/min 至 280℃ 后,保持 5 min;接口温度 270℃;离子源温度 200℃。

傅立叶红外光谱仪为 Nicolet Avatar 330,采用 KBr 压片法,波长范围从 400 到 4 000 cm⁻¹,分辨率为 8 cm⁻¹,样品扫描次数为 64 次。

2 结果与讨论

2.1 竹木质素的热降解条件优化

降解木质素的化学方法主要包括:水解、醇解、氢解、热解及氧化降解等^[11]。碱性催化剂 NaOH 对木质素有较好的溶解性能,并且能够提供具有催化活性的碱性部位,即碱中心,促进醚键的断裂。供氢溶剂乙醇在降解过程中可以封闭由于降解产生的碎片自由基,以避免碎片的重结合而产生更加难以分解的缩合物^[12]。

经过对 NaOH 浓度、反应时间、反应温度、乙醇用量等条件进行优化,降解效果如图 1 所示。从图中可以看出,NaOH-乙醇水溶液溶剂热降解反应最佳条件为:NaOH 20 g/L、反应时间 2 h、反应温

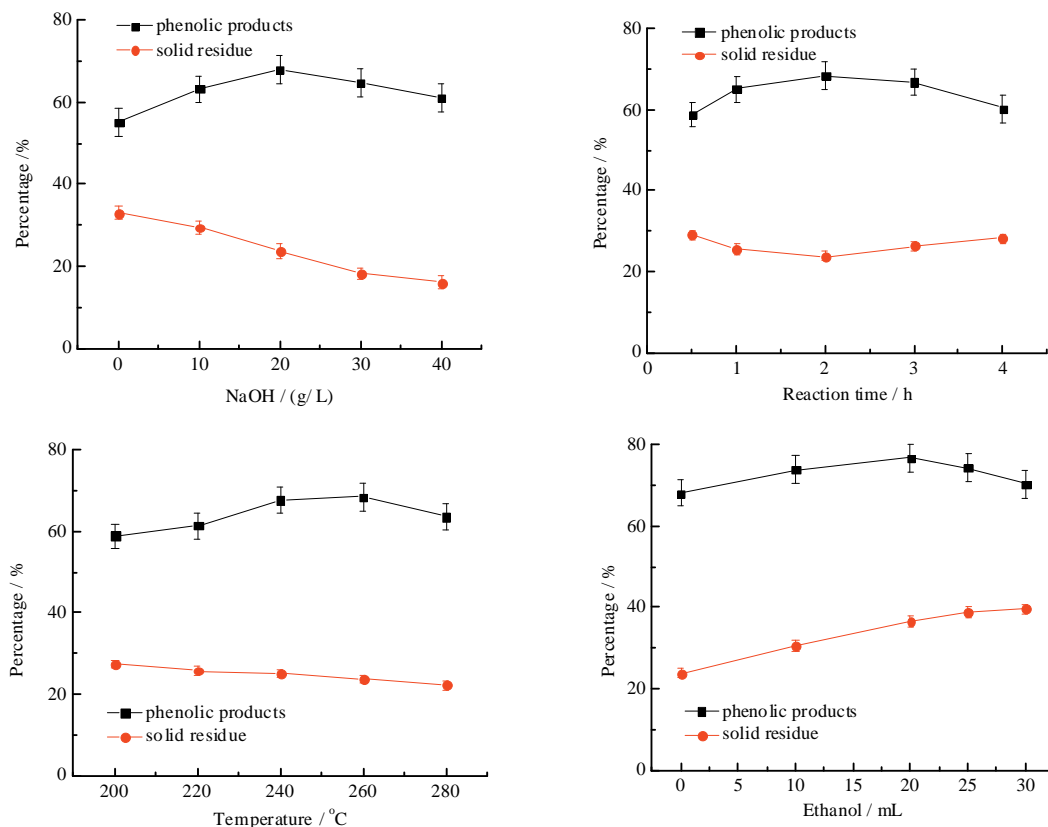


图 1 竹木质素的热降解反应条件优化实验结果

Fig. 1 The optimization results of bamboo lignin thermal degradation conditions

度 240℃、乙醇用量 20 mL，木质素降解产物中酚类化合物的相对峰面积可达 73.88%，残渣率为 30.67%。由于碱木质素可溶于稀碱水、碱性或中性的极性溶剂中，不能溶解于乙醇中^[1]，因此加入乙醇后，竹木质素的溶解性下降，混合液中析出沉淀。随着乙醇浓度的逐渐增加，灰色沉淀逐渐增多，反应体系呈非均相，固体残渣率增大。因此，综合考虑成本和降解效果，乙醇用量为 10 mL 更合适。

在木质素的催化降解研究中，采用适当的催化剂和高温条件可以对木质素进行有效降解，获得小分子的酚类化合物。隋鑫金等^[13]在蔗渣碱木质素液化制备酚类化合物的研究中，以硅酸铝为催化剂、丙三醇为溶剂，在 270℃ 下反应 1 h，产物以甲醇为抽提溶剂，采用 HPLC 分析及外标曲线法计算出酚类化合物的总得率为 54.10%（相对于碱木质素干重）。与之相比，本实验获得了较高的酚类化合物得率，且所选用催化剂及溶剂简单易得，便于工业生产。李计彪等^[14]以木质素磺酸钙为原料，采用间歇式高温高压反应釜进行水热反应实验，在 325℃ 下反应 100 min，产物以乙酸乙酯萃取，采用 GC-MS 进行检测，得到酚类化合物总得率为 89.57%。与之相比，本实验虽然得率较低，但所需反应温度较低，对设备及能耗要求相对较低。

2.2 降解产物的 GC-MS 分析

在最适条件下，竹木质素在 NaOH-乙醇水溶液体系下进行热降解，反应结束后，将经过分离处理

得到的液体产物进行 GC-MS 检测。用峰面积归一化法确定样品中各组分的相对含量，根据 GC-MS 所得质谱信息，通过数据库检索比对，分析竹木质素的降解产物。结果如图 2 及表 3 所示。

竹木质素的热降解产物主要分为芳香族化合物和非芳香族化合物。其中表 3 列出的芳香族化合物来自竹木质素大分子的降解及转化，以酚类为主；非芳香族化合物，例如酮、酯等，则来自竹木质素分子结构中的脂肪族侧链的断裂，同时，由产物构成能够推测，竹木质素的脂肪族侧链和苯环结构断裂后，可能发生了异构化反应，致使产物中存在丙烯醇、环戊酮等有机化合物^[15,16]。

由 GC-MS 结果可知，苯酚 (RT = 11.512)、2-甲氧基苯酚 (RT = 15.308)、1,2-苯二酚 (RT = 20.617) 是降解反应的三种主要酚类产物。此外，产物中含量较多的还有 1,2-二甲氧基苯 (RT = 17.552)、2,3-二甲氧基甲苯 (RT = 20.99)、1,4-二甲氧基苯 (RT = 20.76) 等苯类化合物，3,4-二甲基环戊烯酮 (RT = 11.67) 等酮类化合物，丙酸乙酯 (RT = 2.652)、乙酸丙酯 (RT = 2.688) 等酯类化合物；同时，还有极少量其他种类的有机分子例如联苯等缩合产物，这些产物可能是由苯环结构发生缩合生成。由于 GC-MS 检测范围的局限性，本实验中检测到的产物主要为单环化合物，因此，可考虑采用 LC-MS、NMR 等检测仪器对产物中的热敏性物质及难以气化的大分子进行进一步的补充分析。

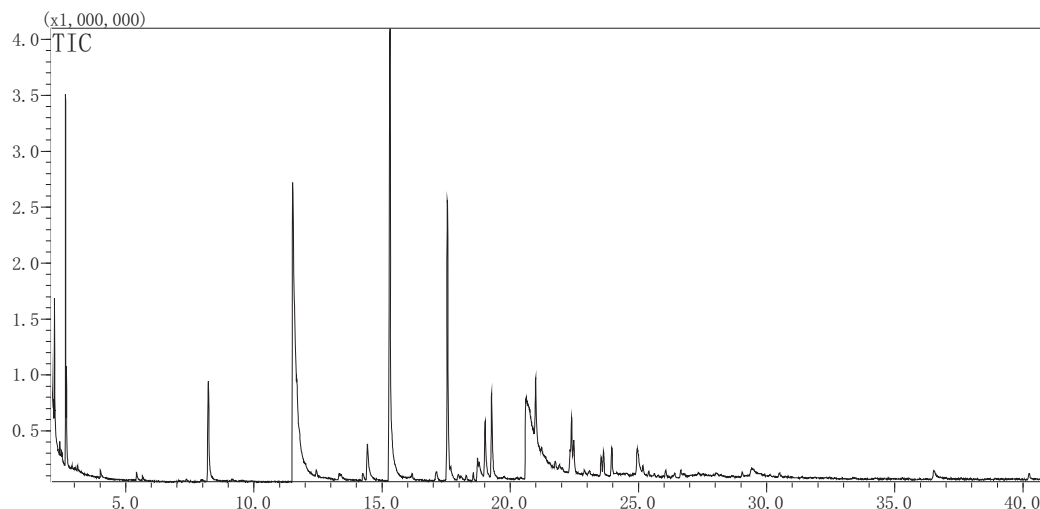


图 2 NaOH-乙醇水溶液体系下竹木质素降解产物的 GC-MS 分析
Fig. 2 GC-MS analysis of bamboo lignin degradation products in alkaline ethanol solvent

表 3 竹木质素 NaOH-乙醇水溶液溶剂热降解的主要产物
Table 3 Main products of bamboo lignin thermal degradation in alkaline ethanol solvent

保留时间/min	峰面积/%	成分	相似度
2.652	4.27	丙酸乙酯	97
2.688	1.49	乙酸丙酯	95
8.221	3.2	甲氧基苯	97
11.512	17.98	苯酚	98
11.67	6.66	3,4-二甲基环戊烯酮	90
14.427	1.51	2-甲基苯酚	98
15.308	16.49	2-甲氧基苯酚	97
17.552	8.69	1,2-二甲氧基苯	97
18.783	0.98	4-乙基苯酚	95
19.021	4.42	2-甲氧基-5-甲基苯酚	97
19.276	9.85	2-甲氧基-4-甲基苯酚	97
20.617	16.86	1,2-苯二酚	97
20.76	4.54	1,4-二甲氧基苯	85
20.99	4.92	2,3-二甲氧基甲苯	96
22.393	4.97	4-乙基-2-甲氧基苯酚	93
24.956	2.7	2,6-二甲氧基苯酚	95

2.3 降解残渣和竹木质素的红外光谱对比分析

将竹木质素原料和降解残渣烘干研磨后制样,分别进行红外光谱分析,检测竹木质素热降解反应前后主要官能团的变化。图 3 中 ($1\ 660 \sim 1\ 675$) cm^{-1} 处的吸收峰说明降解反应前竹木质素结构中存在共轭羰基。在木质素的苯丙烷结构单元中,羰基只能存在于脂肪族侧链上, α 、 β 、 γ 位均有可能。 $1\ 508\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度很大,代表苯环的骨架振动吸收区域。与紫丁香环相关的峰有 $1\ 326\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 224\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 126\ \text{cm}^{-1}$ 处峰,与愈创木环相关的峰则有 $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰, $1\ 126\ \text{cm}^{-1}$ 峰的强度大于 $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 峰,说明该竹木质素苯环单元主要是紫丁香环。

与竹木质素原料的红外光谱图对比可知,热降解后,在 ($1\ 660 \sim 1\ 675$) cm^{-1} 、($1\ 710 \sim 1\ 715$) cm^{-1} 范围的吸收峰减弱或基本消失,说明侧链上含有羰基结构的木质素基团在反应中发生降解。($1\ 425 \sim 1\ 430$) cm^{-1} 处的吸收峰消失,芳香环的骨架振动减弱,说明竹木质素芳香环结构发生降解。 $1\ 328\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 223\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 125\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰消失,紫丁香环伸缩振动消

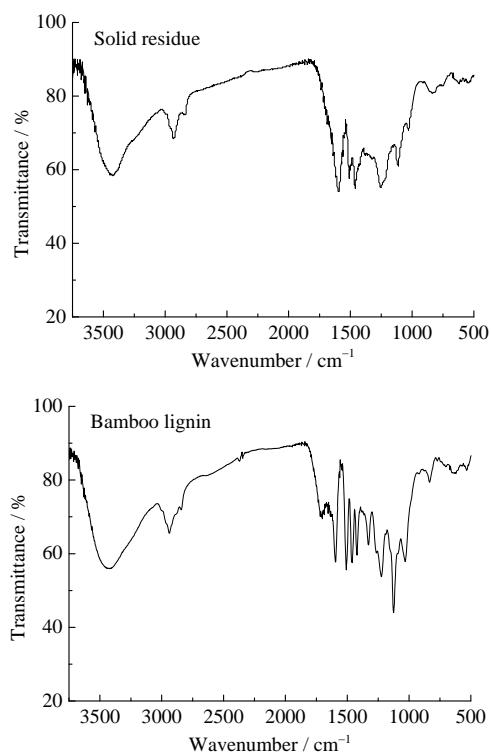


图 3 固体残渣与竹木质素原料的 FT-IR 谱对比分析
Fig. 3 FT-IR comparison analysis of solid residue and bamboo lignin

失,说明竹木质素紫丁香环结构单元发生降解,但 $1\ 253\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 113\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰依然存在,说明此结构单元并未全部降解。 $1\ 270\ \text{cm}^{-1}$ 处的愈创木基伸缩振动消失,说明竹木质素中此结构单元已全部降解。

3 结 论

采用NaOH-乙醇水溶液溶剂体系可以对竹木质素进行有效降解。竹木质素的结构单元包括紫丁香基和愈创木基,其中主要结构单元为紫丁香基,热降解后,紫丁香基结构发生部分降解,愈创木基结构全部降解,侧链上含有羰基的木质素结构单元在反应中全部降解。竹木质素在NaOH-乙醇水溶液溶剂体系中发生了由大分子变为小分子的降解反应,但在固体残渣中,仍存在少量残余木质素。在最佳的NaOH-乙醇水溶液溶剂反应条件下,木质素热降解产物中具有潜在经济价值的酚类化合物的相对峰面积可达73.88%。与其他木质素降解研究相比,本实验中催化剂及溶剂简单易得,能够获得多种芳香族类物质,且降解效果理想,对木质素制备芳香化合物的产业化发展具有一定的指导意义。

参考文献:

- [1] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [2] Fang Z, Sato T, Smith R L, et al. Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high temperature and supercritical water[J]. *Bioresource Technol*, 2008, 99(9): 3424-3430.
- [3] Kindsigo M, Kallas J. Degradation of lignins by wet oxidation: Model water solutions[J]. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, 2006, 55(3): 132-144.
- [4] Guo D L, Wu S B, Liu B, et al. Catalytic effects of NaOH and Na_2CO_3 additives on alkali lignin pyrolysis

- and gasification[J]. *Applied Energy*, 2012, 95(C): 22-30.
- [5] Yamazaki J, Minami E, Saka S. Liquefaction of beech wood in various Supercritical alcohols[J]. *J Wood Sci*, 2006, 52(6): 527-532.
- [6] Xu C B, Etchevery T. Hydro-liquefaction of woody biomass in sub-and Super-critical ethanol with iron-based catalysts[J]. *Fuel*, 2008, 87(3): 335-345.
- [7] Miller J E, Evans L, Littlewolf A, et al. Batch microreactor studies of lignin and lignin model compound depolymerization by bases in alcohol solvents[J]. *Fuel*, 1999, 78(11): 1363-1366.
- [8] 徐敏强, 张素萍, 李庭深, 等. 水解木质素在超临界乙醇中的催化液化(II)[J]. *太阳能学报*, 2007, 28(7): 806-809.
- [9] 姚秀清, 张全, 杨祥华, 等. 碱性双氧水法预处理木质纤维素[J]. *化学与生物工程*, 2009, 26(3): 34-37.
- [10] 刘贵生. 木素官能团分析[M]. 东北林业大学出版社, 1996.
- [11] Mohan D, Pittman C U, Steele P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(3): 848-889.
- [12] Dorrestijn E, Kranenburg M, Poinsoot D, et al. Lignin depolymerization in hydrogen donor solvents[J]. *Holzforchung*, 1999, 53(6): 611-616.
- [13] 隋金鑫, 武书彬. 蔗渣碱木素液化制备酚类化合物[J]. *华南理工大学学报*, 2011, 39(1): 1-6.
- [14] 武书彬, 李计彪. 木素磺酸盐的亚临界状态水热转化[J]. *华南理工大学学报*, 2013, 41(10): 1-6.
- [15] Minami E, Saka S. Comparison of the decomposition behaviors of hardwood and soft wood in Supercritical methanol[J]. *J Wood Sci*, 2003, 49(1): 73-75.
- [16] Minami E, Saka S. Decomposition behavior of woody biomass in water-added supercritical methanol[J]. *J Wood Sci*, 2005, 51(4): 395-400.

作者简介:

卫瑾瑾(1988-), 女, 硕士研究生, 主要从事生物能源研究。

龙敏南(1965-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质转化制备生物基燃料与生物基化学品的研究与技术开发。