

# 木屑及生物质组分的温和转化

李庆成, 董爱民, 徐敬尧, 宋琦, 王海楠

(安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽淮南232001)

**摘要:** 生物质热化学转化的方法有热解、液化、汽化等, 生物质液化因反应条件温和而具有工业化的潜力。木屑和乙醇在高压反应釜内发生醇解反应, 用气质联用仪(GC/MS)分析了醇解产物, 考查了反应温度、时间和液料比对醇解产物的影响。实验结果表明, 反应温度与醇解产物成正比, 并且温度对醇解产物影响很大, 而醇解时间对醇解产物的影响并不大。在醇解产物中检测出百余种化合物, 主要是苯酚类化合物和价值类化合物, 同时还检测出甲氧基苯的化合物, 这些都可以作为精细化学品所利用。

随着能源安全和环境污染日益严峻, 利用可再生生物质资源通过热化学转化获取能源和化学品这一课题越来越受到人们的关注。生物质因资源丰富、价格低廉、污染低等优势其发展前途一片光明。

本文主要探索木屑和乙醇在高温高压反应釜中进行醇解反应, 并对反应产物进行分析, 了解醇解产物中的物质组成, 分析不同温度和不同时间对醇解产物组成的影响, 以及生物质各组分的转化, 为木屑的高效转化利用提供依据。

## 1 实验部分

### 1.1 木屑及试剂预处理

表1为实验所用木屑的工业分析和元素分析的结果。

表 1 木屑的工业分析和元素分析

元素分析				族组成					
C	H	N	O	纤维素	半纤维素	木质素	萃取物	灰烬	H/C
47.68	6.3	0.45	45.57	48.27	19.50	19.86	11.4	0.97	1.58

将实验原料木屑用蒸馏水洗涤干净, 真空干燥箱干燥24h后装入试剂瓶备用; 用水浴加热器对乙醇进行蒸馏, 装入试剂瓶备用; 热熔后的乙醇试剂可以循环使用; 旋转蒸发仪蒸馏二硫化碳和丙酮, 将丙酮和二硫化碳按照体积1:1配成洗液。

乙醇、丙酮、二硫化碳等均为市售分析纯试剂, 经旋转蒸发仪蒸馏精制后使用。

### 1.2 实验仪器

WHF-0.5型高压反应釜(威海自控反应釜有限公司); BZF50型真空干燥箱(上海博顺工商医疗设备有限公司); AR124 CN型电子天平(奥豪斯仪器(上海)有限公司); FC-3309型大霸风电吹风(广州市番禺区锋采家用电器厂); HH-S型水浴锅(郑州长城科工贸有限公司); 7890A/7000B型气质联用仪(GCMS)(Agilent公司); SG-1.5型锡锅(大连精艺反应釜有限责任公司); RE-2000A型旋转蒸发仪(郑州市亚荣仪器有限公司)。

### 1.3 实验步骤

#### 1.3.1 木屑与乙醇的反应

(1) 用电子天平称取4g左右的干燥木屑, 量取250mL精制的乙醇置于型号为WHF-0.5的磁力搅拌高压反应釜中。

(2) 将反应釜内抽真空, 通冷却水, 在常压下升温至160℃, 然后恒温1h。

(3) 反应结束后降至室温, 将反应釜内的液体取出, 用滤纸过滤, 并用二硫化碳和丙酮的混合液洗涤。

(4) 将所得的液体水浴锅蒸馏浓缩, 得到醇解产物样品。放置到洗干净的小瓶内, 使液体挥发得到醇解产物。用丙

酮和二硫化碳混合液使干燥样品溶解，放入小瓶中待GC/MS检测。

(5)以上同等条件下做200、240、280、320等不同温度下的实验。

### 1.3.2纤维素、木质素与乙醇的反应

将4g左右的干燥纤维素或木质素、250mL精制的乙醇放入反应釜中(在密闭氩气环境中操作)，将反应釜置于锡锅中加热1h。反应结束后降至室温，将反应釜内的液体取出，用滤纸过滤，产物残渣用丙酮和二硫化碳的混合液洗涤，滤液用水浴锅进行蒸馏浓缩，得到样品。将得到的液体放到洗干净的小瓶内使其自然蒸发，得到干燥样品。用丙酮和二硫化碳混合液使干燥样品溶解，放入小瓶中待GC/MS检测。

### 1.3.3实验流程图

本实验流程如图1所示。

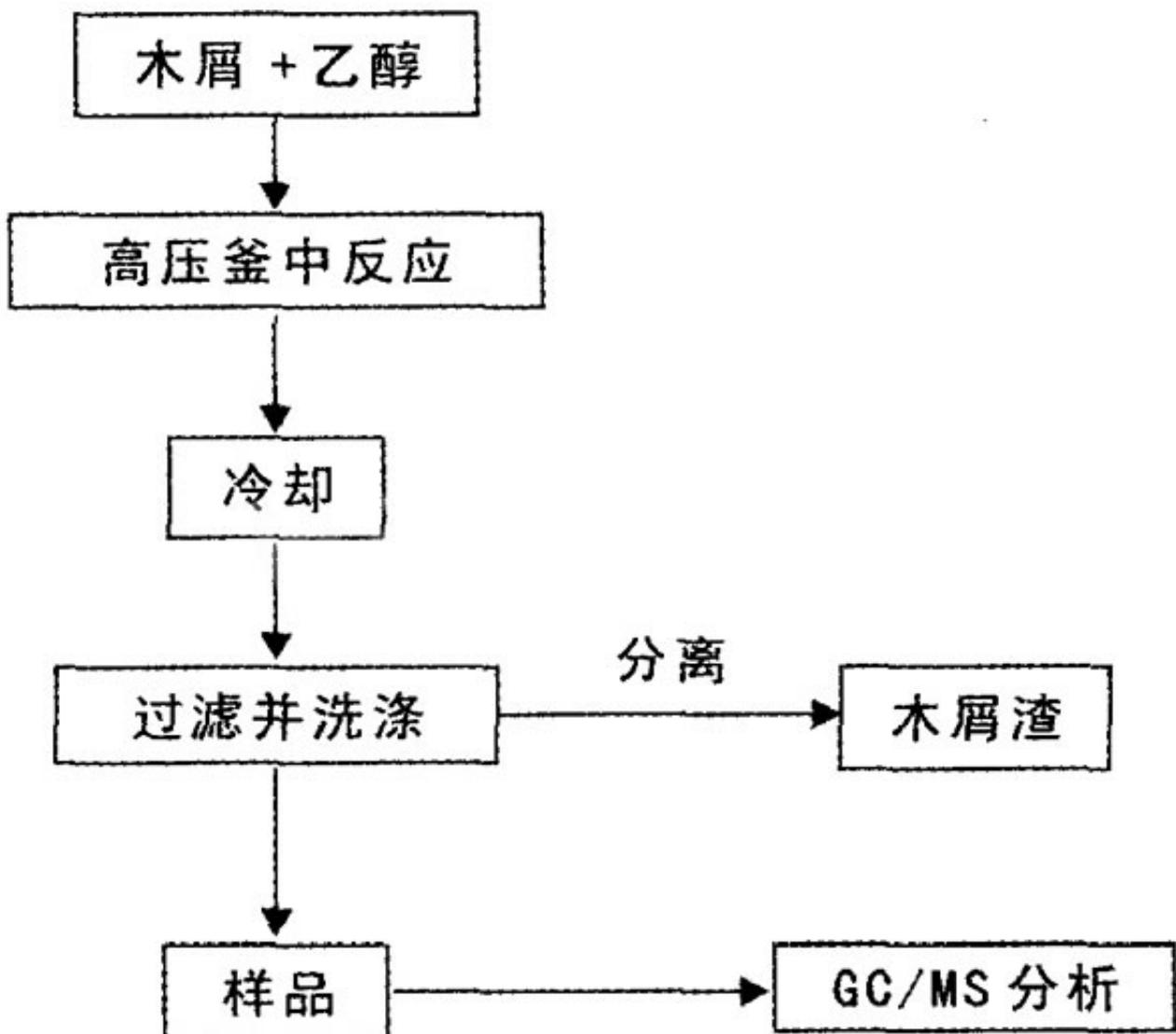


图 1 实验流程图

## 2.1 醇解产物的定量分析

通过对木屑和乙醇在不同温度下的反应，考查温度和反应时间对醇解产物总量的影响，从而得出温度与时间对木屑与乙醇反应的影响曲线。图2是不同温度下的木屑醇解产物总量的结果。

从图2可以看出，随着温度的升高，醇解产物的量增加，且在240 ~320 增加的幅度比较大，因此，可以适当增加温度来提高醇解产物的量。

图3是时间对醇解产物量的影响。

从图3可以看出，时间对醇解产物量的影响并不是很大，由30min增加到60min醇解产物的量的增加并不明显，到90 min时略有增加，可能是随着反应时间的延长有新物质生成，从而使醇解总量有所增加。因此，在短时间内，木屑已经完成相应的反应，即适当增加反应时间有利于醇解物的增加。

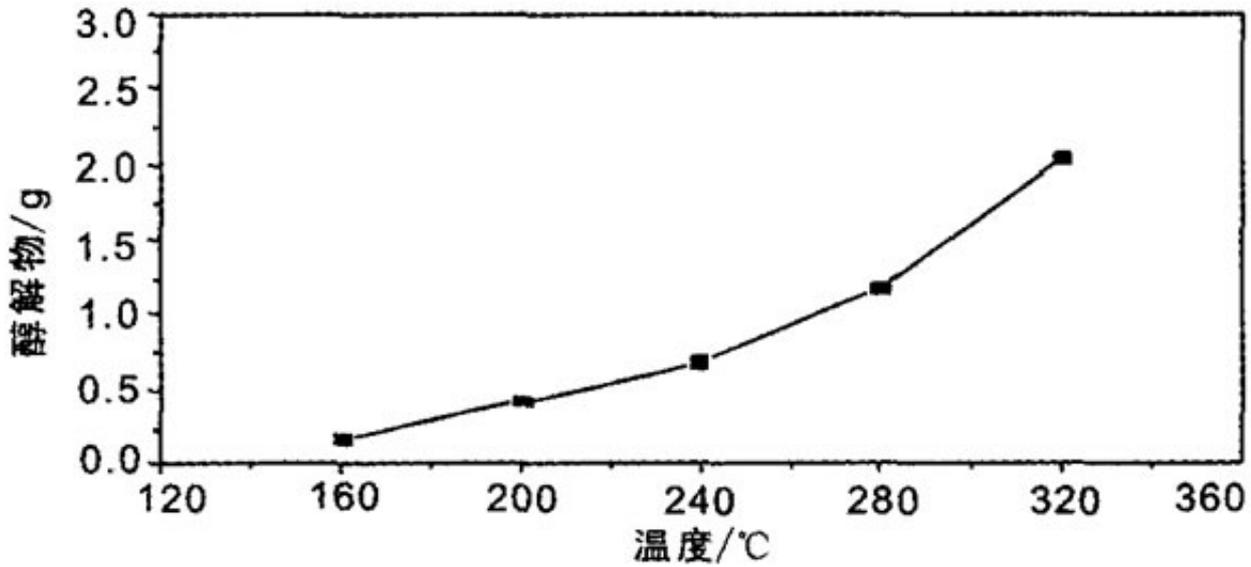


图2 温度对醇解产物的影响

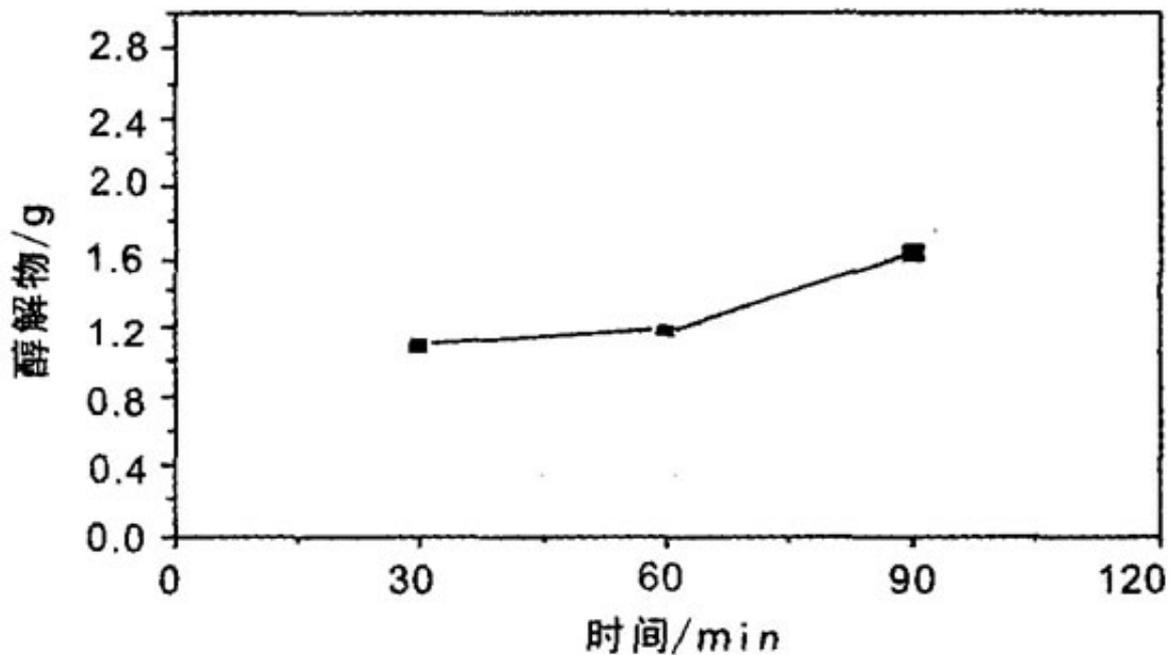


图3 时间对醇解产物的影响

## 2.2醇解产物的组分分析

### 2.2.1木屑醇解产物的组分分析

气相色谱条件：色谱柱为HP-5MS，进样温度为300，离子源温度为230。

定量分析：原理是色谱峰的峰高或者峰面积(检测器的响应值)与所测定组分的数量(或浓度)成正比。本实验对所检测的化合物进行积分，计算相对含量。

化合物的鉴定：鉴定化合物按谱图数据进行计算机检测对照，根据置信度或相似度确定化合物的结构，谱图库难以确定的则依据GC保留时间、主要离子峰及特征离子峰、分子量等与文献色谱、质谱资料相对照进行解析圈。

图4为280℃下木屑与乙醇的醇解产物的总离子流色谱图。

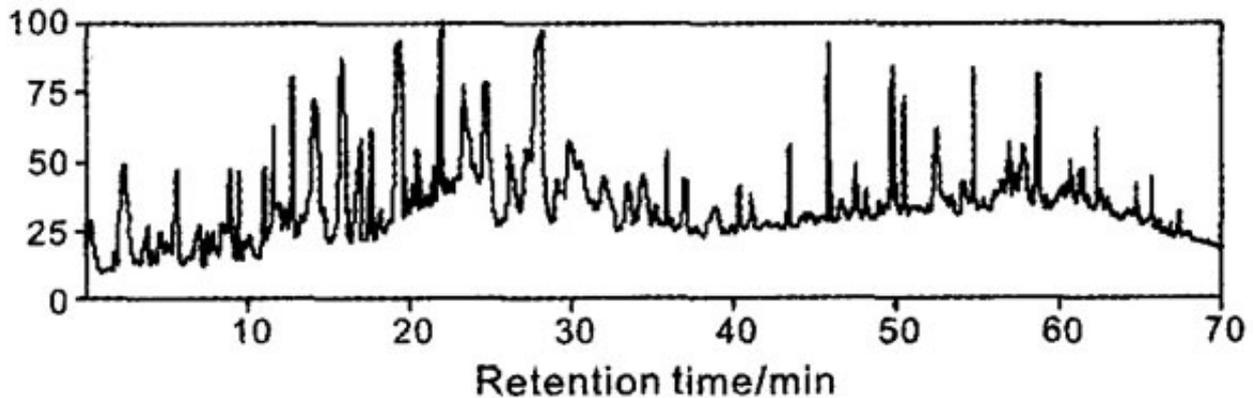


图 4 280℃木屑醇解产物的总离子流色谱图

经分析，GC/MS可以检测到60种化合物，主要包括苯酚类、含氧甲基类、甲酯类有机化合物，含杂原子化合物主要是含氟、含硫、含氮的化合物。同时还检测出苯酚、2-甲氧基苯酚，另外还有两种烷烃(十九碳烷和3-乙基-5-(2-乙基丁基)十八碳烷)以及一种酮类化合物(丙酸鞣丸酮)。其中苯酚类物质占10%左右，酯类物质占9%左右，酸类化合物占12%左右，各种物质的含量相对较低。

图5为木屑在320℃下木屑醇解产物的总离子流色谱图。

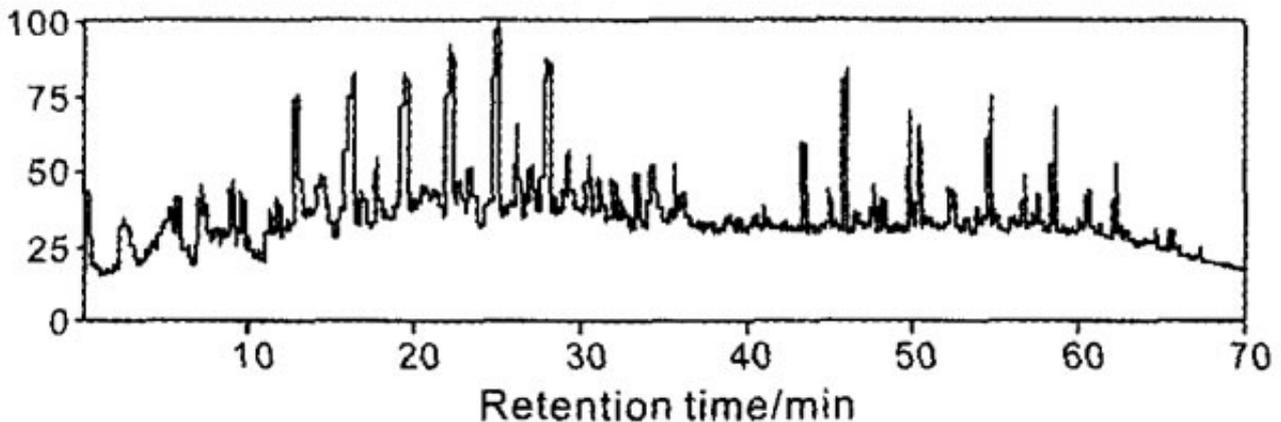


图 5 320℃木屑醇解产物的总离子流色谱图

320℃的条件下我们发现，苯酚类化合物的量会达到30%左右，酯类物质达到20%左右。在醇解产物中检测出脂肪酸甲酯、苯酚及其衍生物和呋喃的衍生物，以及多种长链的脂肪酸甲酯，并且可见当温度升高时，苯酚类、酯类化合物的量大大增加，酮类化合物无明显变化。

### 2.2.2 生物质组分醇解产物分析

图6和图7分别为生物质组分纤维素和木质素的醇解物GC/MS检测到的化合物。经分析，GC/MS可检测到纤维素与乙醇醇解反应产物中的17种物质，主要包括酸类、酮类和酯类化合物；检测到木质素中29种物质，主要包括苯酚类、酮类、酸类、酯类化合物。

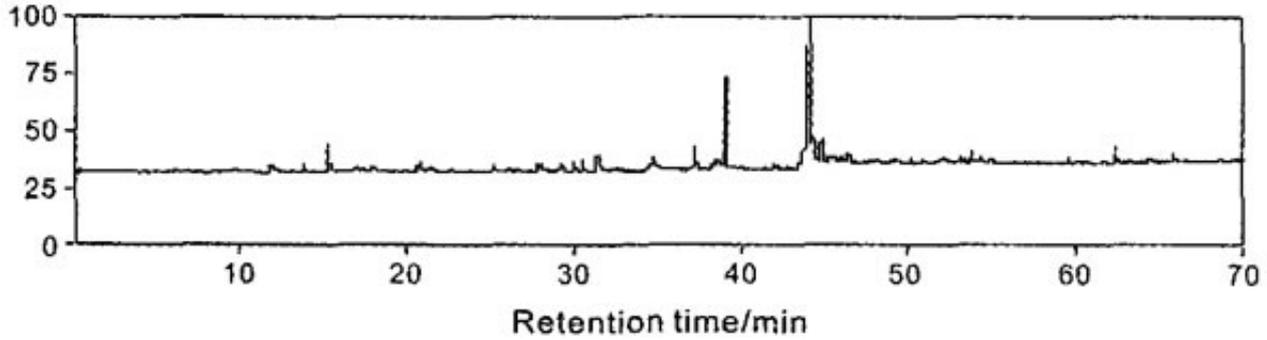


图 6 300℃纤维素醇解产物的总离子流色谱图

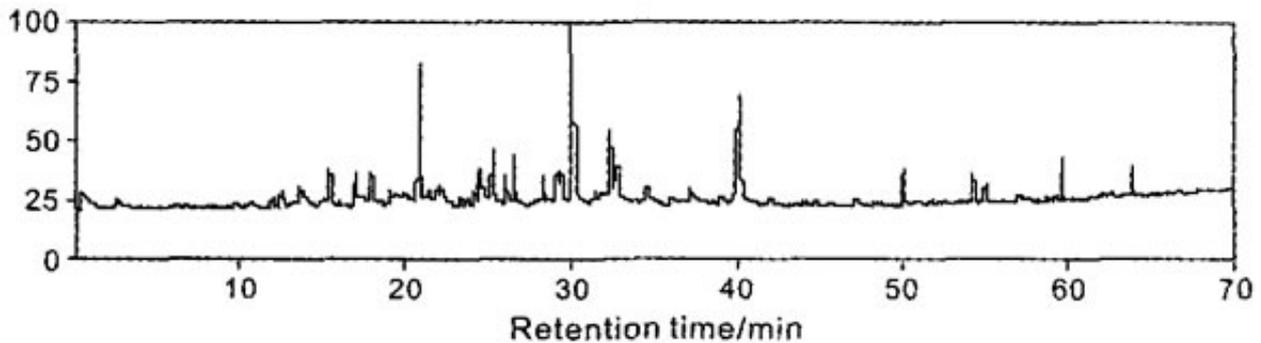


图 7 300℃木质素醇解产物的总离子流色谱

经分析我们得知，纤维素醇解产物中酯类化合物的含量占25%左右，酮类物质占11%左右，酸类物质占7%，而不含苯酚类化合物。

而在木质素的醇解反应产物检测中我们发现，酯类化合物的含量达到23%左右，酸类化合物达到27%，酮类化合物和苯酚类化合物分别达到10%和3%以及其他含氮、含硫化合物。

醇解产物中的苯酚类化合物，我们只在木质素醇解时得到，因而认为木屑醇解时得到的苯酚类化合物主要来自于木质素(图8~图10)。

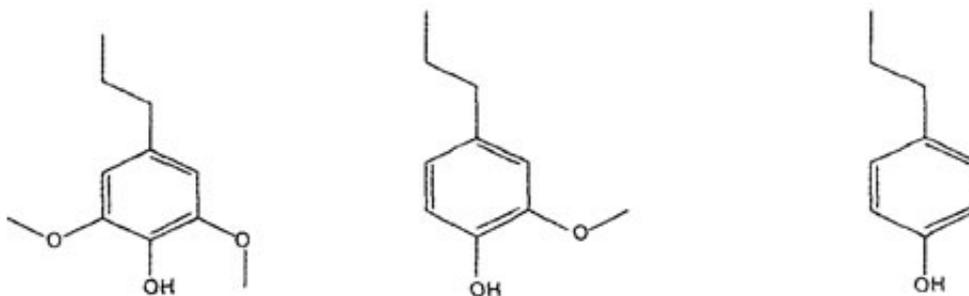


图 8 构成木质素的单体

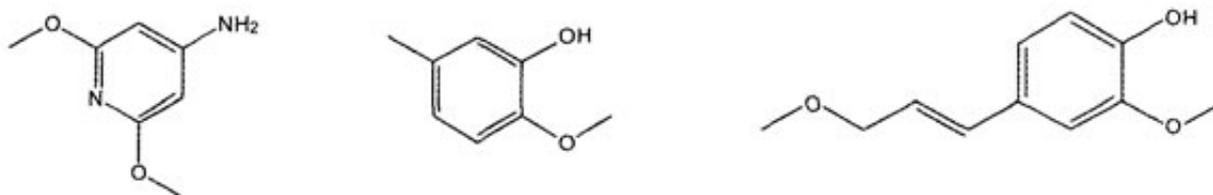


图 9 醇解产物中的部分苯酚类化合物

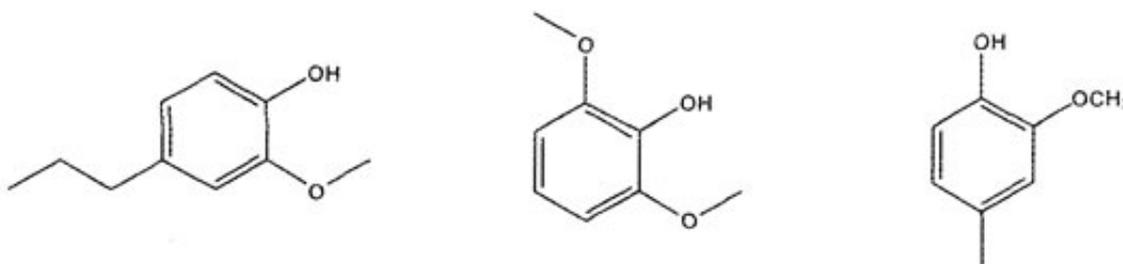


图 10 醇解产物中的部分苯酚类化合物

产物中所发现的苯酚类化合物具有与木质素的组成愈创木基丙烷醇解产物类似的结构，这在很大程度上说明醇解产物中的苯酚类化合物来自于木质素的基本构成单元；另外在醇解产物中还检测到角鲨烯，它是一种有规则支链的多不饱和烯烃，属于三萜烯类化合物，分子量为410.7，油状液体，为全反式的异构体，吸收空气中氧后，转变成似亚麻仁油性液体。角鲨烯易溶于乙醚、石油醚、丙酮和四氯化碳，不溶于水，因含有六个双键，极不稳定，容易氧化，在空气中发出特殊的气味，具有提高体内超氧化物歧化酶(SOD)活性、增强机体免疫能力、改善性功能、抗衰老、抗疲劳、抗肿瘤等多种生理功能，是一种无毒性的具有防病治病作用的海洋生物活性物质。

### 3结论

本文主要研究了木屑和乙醇溶剂在高压反应釜中的醇解反应，研究了不同温度、不同时间对醇解产物收率的影响，同时对醇解产物组成进行了GC/MS检测分析，得出如下结论：

- (1)木屑乙醇的醇解反应产物量随着温度的增加有质的飞跃，温度越高，醇解产物的量就越大。
- (2)醇解反应是快速反应，在很短的时间内反应就结束，因此，时间长短对醇解反应的影响不大。
- (3)根据对醇解产物的GC/MS分析可以知道，不管反应时间的长短，苯酚类、甲酯类化合物的含量均占优势地位，另外还含有一些杂环化合物，主要是咪唑及其衍生物。
- (4)通过实验研究得知，木屑醇解产物中的苯酚类化合物很可能来自于木质素部分，而纤维素醇解产物的苯酚类化合物量并不是很大。

根据实验经验和教训，提出以下注意事项：

- (1)此实验是在比较温和的条件下对木屑进行醇解反应，由于木屑组分结构的复杂性，所以无法提供完善的生物质组分结构理论。

(2)由于仪器本身的局限性，可能有的化合物检测不到，同时还由于谱图解析复杂繁琐，难免有所纰漏。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/133697.html>