



麦草酸催化乙醇法制浆过程中木质素结构的变化

刘 忠, 齐宏升

(天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津市制浆造纸重点实验室, 天津 300457)

摘 要: 通过对磨木木质素和乙醇木质素的红外、核磁氢谱和凝胶色谱的分析, 研究了麦草酸催化乙醇法制浆过程中木质素结构的变化. 结果表明: 麦草酸催化乙醇法制浆过程中, 木质素中的紫丁香基和对羟苯基结构单元比较容易脱除, 而愈创木基结构单元相对较难脱除. 乙醇木质素与磨木木质素相比, 具有较少的甲氧基和醇羟基, 较多的酚羟基, 较低的分子质量, 较窄的分子质量分布.

关键词: 麦草; 乙醇; 木质素; 结构变化

中图分类号: TS743⁺.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-6510 (2008) 02-0010-04

Configuration Transformation of Lignin in Wheat Straw Acid-Catalytic Ethanol Pulping Process

LIU Zhong, QI Hong-sheng

(College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin Key Laboratory of Pulp and Paper, Tianjin 300457, China)

Abstract: Configuration transformation of lignin in wheat straw acid-catalytic ethanol pulping process has been studied by the analysis of FT-IR, ¹H-NMR and GPC of milled wood lignin and ethanol lignin. The results indicate that syringyl and p-hydroxyphenyl propane units are easier to remove than guaiacyl propane unit in wheat straw acid-catalytic ethanol pulping process. Compared with milled wood lignin, ethanol lignin has less methoxyl group and aliphatic hydroxyl group, more phenolic hydroxyl group, lower molecular weight and narrower molecular weight distribution.

Keywords: wheat straw; ethanol; lignin; configuration transformation

乙醇法制浆是一种新型的低污染制浆方法, 其特点为: 纤维素得率高, 能用于造纸或制备燃料乙醇; 乙醇可以回收循环利用, 降低了废水排放量; 废液回收乙醇的同时还可获得较高纯度的木质素、半纤维素等副产品, 提高了原料利用率; 适合于非木材原料, 高 SiO₂ 含量对乙醇法不会产生影响. 由于这些特点, 它引起了研究者的极大兴趣^[1-3], 但是学者对乙醇法制浆产生的木质素研究的却很少. 本文采用酸催化乙醇法制浆, 从麦草原料中制备了乙醇木质素, 并用红外光谱、凝胶色谱和核磁共振氢谱对磨木木质素和乙醇木质素进行了结构分析, 研究了麦草酸催化乙醇法制浆过程中木质素结构的变化.

1 原料与方法

1.1 原料

麦草, 取自河北无极, 切成 30 mm 左右的草片, 经 14 目筛筛选后平衡水分备用. 其化学组分为: 水分 10.71%, 灰分 7.91%, 苯醇抽出物 4.24%, 聚戊糖 24.43%, 木质素 (酸不溶和酸溶木质素) 17.67%, 综纤维素 69.79%, 硝酸-乙醇纤维素 35.85%^[4].

1.2 方法

1.2.1 蒸煮液的配制

将市售的工业乙醇或实验中回收的乙醇和自来

收稿日期: 2008-01-11; 修回日期: 2008-03-18

基金项目: 天津市科技攻关计划培育项目 (05YFGPGX05700)

作者简介: 刘 忠 (1960—), 男, 内蒙古人, 教授, 博士.

水按一定比例混合,然后用酒精计测其浓度,并用工业乙醇或自来水调节至要求浓度,加入一定量硫酸作为催化剂。

1.2.2 蒸煮工艺

将原料加到 ZQS₁ 型电热回转蒸煮锅中,加入蒸煮液,升温至要求温度,保温一段时间。其蒸煮条件:液比 1:6,乙醇 65%,蒸煮温度 180 °C,催化剂用量 1.2%,保温时间 60 min^[4]。

1.2.3 乙醇木质素的分离

用 65% 乙醇溶液常温常压洗涤蒸煮后的浆料,洗涤液比为 8 mL/g 绝干原料,然后用脱水机分离纸浆和洗涤黑液,洗涤黑液过滤除去不溶物,加入 2 倍体积的自来水,并用稀硫酸调节 pH 至 3,离心分析沉淀物,用少量清水将沉淀物洗至中性,晾干,得乙醇木质素。

1.2.4 磨木木质素的制备

磨木木质素的结构与天然木质素很相近,常用来研究天然木质素的结构。制备过程如下:用 Willey 磨将麦片磨碎成草粉,取 40~60 目草粉用苯醇混合溶剂(2:1)在索氏抽提器中抽提 48 h,再用蒸馏水在 60 °C 抽提 24 h,风干后置入放有 P₂O₅ 的真空干燥器中干燥。将干燥后的无抽提物草粉悬浮于二甲苯中,在 WL-1 型微粒球磨机中球磨 48 h。离心除去二甲苯,挥干,残渣用二氧六环-水(96:4)(5~10 mL/g 草粉)萃取 24 h。萃取液离心,并用新制备的二氧六环-水混合物取代,萃取 3 次。收集 3 次萃取液,旋蒸除去溶剂,得到磨木木质素,常温干燥备用。

1.2.5 木质素的提纯

参照 Lundquist 液-液提纯法对木质素进行提纯。提纯过程如下:取 1.5 g 的木质素充分溶于 42 mL 吡啶/乙酸/水(V_{吡啶}:V_{乙酸}:V_水=9:1:4)溶液中,然后加入 54 mL 氯仿进行萃取,离心分离水相和油相。油相旋转蒸发除去有机溶剂,然后再次溶于 10 mL 的 1,2-二氯乙烷/乙醇(V_{二氯乙烷}:V_{乙醇}=2:1)溶液中,逐滴滴加到搅拌着的 250 mL 乙醚中,沉淀出木质素,G3 玻璃滤器过滤,用乙醚洗涤至无吡啶味,先常压下干燥,然后在真空干燥器中用 P₂O₅ 深度干燥。

1.2.6 木质素的乙酰化

称取 300 mg 提纯木质素样品于 250 mL 锥形瓶中,加入 15 mL 吡啶/醋酸酐混合溶液(V_{吡啶}:V_{醋酸酐}=1:2),通 N₂ 驱赶出瓶中空气后,迅速盖紧瓶塞,室温下置于暗处反应 72 h,其间不断摇动。反应完毕,将瓶中溶液慢慢滴入搅拌着的 200 mL 乙醚中,沉淀出已乙酰化的木素样品,G3 玻璃滤器过滤,

用乙醚洗涤至无吡啶味,置入放有 P₂O₅ 的真空干燥器真空干燥。

1.2.7 木质素的结构表征

红外光谱的测定:将提纯样品加入适量的 KBr 中,干燥条件下混合均匀后研磨,压片,然后用 VECTOR 22 傅里叶变换红外光谱仪测定红外光谱。

凝胶渗透色谱的测定:将乙酰化后的样品溶于四氢呋喃,配成一定浓度,然后用 Waters515 型凝胶渗透色谱仪测定,检测器为 Waters410 示差检测器,色谱柱为 Ultrastyrigel 10³A,柱温为 40 °C,流动相为四氢呋喃,流速为 1.0 mL/min。

核磁共振氢谱的测定:将一定量乙酰化的木质素样品溶于 0.5 mL 氘代氯仿(CDCl₃)中,加入一定量的对硝基苯甲醛(NBA)作为内标,在 UNITYplus-400 超导核磁共振谱仪进行 ¹H-NMR 测定。

2 结果与分析

2.1 红外光谱分析

磨木木质素和乙醇木质素的红外图谱见图 1,各个吸收峰的归属见表 1^[5],以 1 505 cm⁻¹ 处吸收峰作为基准调整磨木木质素和乙醇木质素的峰高。

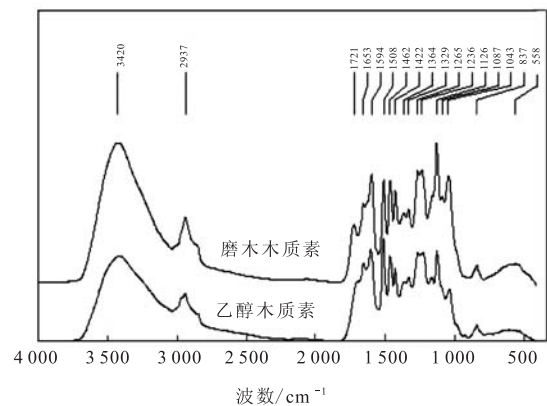


图 1 磨木木质素和乙醇木质素的红外图谱
Fig. 1 FT-IR spectrum of ethanol lignin and milled wood lignin

由图可知,两种木质素的红外图谱很相似,但一些吸收峰的强度却发生了变化。谱图中 3 420 cm⁻¹ 处的吸收峰是酚羟基和醇羟基的 OH 伸缩振动,与磨木木质素相比,乙醇木质素的峰强度较低,这表明经过酸催化乙醇制浆,木质素中羟基含量降低了。1 721 cm⁻¹ 处的吸收峰是非共轭羰基的伸缩振动,而 1 653 cm⁻¹ 处的吸收峰是共轭羰基的伸缩振动,可以看出乙醇木质素中含有较多的非共轭羰基,而共轭羰

基则和磨木木质素中相似,这与文献相符合^[6],即麦草酸催化乙醇处理过程中产生很多的酮类物质. 1 594 cm⁻¹、1 508 cm⁻¹ 和 1 422 cm⁻¹ 均为芳香环吸收峰. 1 329 cm⁻¹ 处的吸收峰与紫丁香基结构单元有关,而 1 265 cm⁻¹ 和 1 124 cm⁻¹ 的吸收峰与愈创木基结构单元有关,这说明磨木木质素和乙醇木质素是以愈创木基和紫丁香基结构单元为主. 与磨木木质素相比,乙醇木质素 1 265 cm⁻¹ 处的吸收峰强度降低很多,这说明在预处理过程中,愈创木基木质素不易溶出,进入黑液的数量较少,1 126 cm⁻¹ 处峰强度的变化也说明了这一点.

表 1 木质素红外吸收峰的归属

Tab.1 FT-IR bands assignment of lignin

波数/cm ⁻¹	归属
3 420	OH 的伸缩振动 (酚羟基和醇羟基)
2 937	CH 伸缩振动 (CH ₃ , CH ₂)
1 721	非共轭 C=O 伸缩振动
1 653	共轭 C=O 伸缩振动
1 594	苯环骨架伸缩振动
1 508	苯环骨架伸缩振动
1 462	CH 弯曲 (CH ₃ , CH ₂)
1 422	苯环骨架伸缩振动
1 329	紫丁香核 C—O 伸缩振动
1 265	愈创木核 C—O 伸缩振动
1 236	C—O 伸缩振动 (酚羟基和芳基甲基醚键)
1 126	愈创木基苯环上 CH 弯曲
1 043	C—O 伸缩振动 (醇羟基和烷基醚)

2.2 凝胶渗透色谱分析

凝胶渗透色谱测定结果如下:磨木木质素的数均相对分子质量 M_n 为 3 178,重均相对分子质量 M_w 为 7 878,多分散指数 D 为 2.48;乙醇木质素的数均相对分子质量 M_n 为 2 207,重均相对分子质量 M_w 为 3 616,多分散指数 D 为 1.64. 这说明经酸催化乙醇法制浆后,木质素的分子质量变小,分子质量分布变窄. 与麦草碱木素相比^[7],乙醇木质素一个重要特征就是分子质量分布范围较窄,这是因为乙醇易溶解植物体内的木质素,反应条件相对碱法制浆较温和,对苯环之间的键损伤要少得多,有着整合木质素分子质量的效果. 乙醇木质素较窄的分子质量分布有利于其在各个方面的应用.

2.3 核磁共振氢谱分析

磨木木质素和乙醇木质素的 ¹H-NMR 谱图见图 2 和图 3,化学位移、归属和相对质子积分强度见表 2^[8]. 由图、表可以看出,磨木木质素和乙醇木质素均

为 GSH 型木质素,愈创木基结构单元 (G)和紫丁香基结构单元 (S)含量较多,对羟基结构单元 (H)含量较少. 三种基本结构单元相对质子积分强度的比即为质子百分比,磨木木质素愈创木基结构单元 (G)、紫丁香基结构单元 (S)和对羟基结构单元 (H)的质子百分比为 70.31%、26.48%和 3.21%,而乙醇木质素这三种基本结构单元的质子百分比分别为 50.78%、34.07%和 15.14%. 两种木质素基本结构单元质子百分比的变化表明,在麦草酸催化乙醇法预处理过程中,紫丁香基和对羟基结构单元比较容易脱除,而愈创木基结构单元相对较难脱除,这与红外光谱的分析结果相符合. 文献^[9]也支持了这个结论.

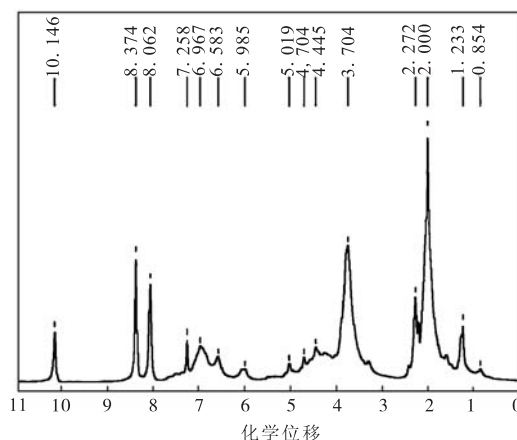


图 2 磨木木质素的 ¹H-NMR 谱图

Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of milled wood lignin

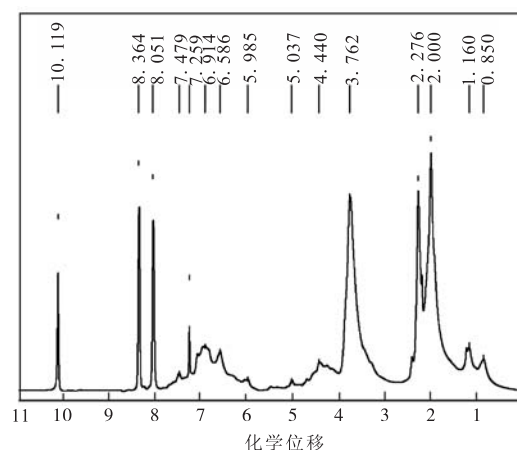


图 3 乙醇木质素的 ¹H-NMR 谱图

Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of ethanol lignin

根据表 2 中甲氧基、芳香族乙酰基和脂肪族乙酰基对应的相对质子积分强度,按照式 (1)可以计算出磨木木质素和乙醇木质素中甲氧基、酚羟基和醇羟基的含量^[10]. 磨木木质素的甲氧基、酚羟基和醇羟基

的含量分别为 6.32、1.52 和 6.69 mmol/g;乙醇木质素的分别为 4.84、2.22 和 4.37 mmol/g.可以看出经麦草酸催化乙醇制浆后,木质素甲氧基和醇羟基含量降低,酚羟基含量升高.

$$F = \frac{\frac{I_F \times 4}{3} \times \frac{W_{NBA}}{151} \times 1000}{W_L - \frac{I_{AC} \times 4}{3} \times \frac{W_{NBA}}{151} \times 42} \quad (1)$$

式中: F 是官能团含量 (mmol/g); I_F 是官能团中质子的积分, I_{NBA} 是 NBA 苯环上 4 个质子的积分, I_{AC} 是与酚羟基和醇羟基对应的总乙酰基的质子的积分; 3 是乙酰基和甲氧基中的质子数, 4 是 NBA 苯环上质子数; W_{NBA} 是 NBA 的取用量 (mg), W_L 是乙酰化木质素的取用量 (mg); 151 是 NBA 的分子质量, 42 是乙酰基分子质量减去 1.

表 2 磨木木质素和乙醇木质素 $^1\text{H-NMR}$ 谱的化学位移、归属和相对质子积分强度

Tab. 2 Chemical shifts, assignment and the relative integration intensity of protons in the $^1\text{H-NMR}$ spectrum of milled wood lignin and ethanol lignin

区域	化学位移	归属	相对质子积分强度	
			磨木木质素	乙醇木质素
1	10.00 ~ 10.40	NBA 醛基上的质子	1.00	1.00
2	7.90 ~ 8.55	NBA 芳核上的质子	7.41	4.21
3	7.30 ~ 7.90	对羟基苯基芳核上的质子	0.25	1.16
5	6.80 ~ 7.20	愈创木基芳核上的质子	5.47	3.89
6	6.28 ~ 6.80	紫丁香基芳核上的质子	2.06	2.61
10	3.00 ~ 4.10	甲氧基中的质子	23.31	14.29
11	2.19 ~ 2.50	芳香族乙酰基上的质子	5.60	6.57
12	1.58 ~ 2.19	脂肪族乙酰基上的质子	24.69	12.91
13	0.38 ~ 1.58	高度屏蔽的脂肪族质子	6.21	5.81

注: 磨木木质素及对应的内标 (NBA) 取用量分别为 34.3 mg 和 5.8 mg; 乙醇木质素及对应的内标 (NBA) 取用量分别为 45.1 mg 和 5.7 mg.

3 结 论

磨木木质素和乙醇木质素均是由愈创木基、紫丁香基和对羟基苯基三种基本结构单元组成,在麦草酸催化乙醇法制浆过程中,木质素中的紫丁香基和对羟基苯基结构单元比较容易脱除,而愈创木基结构单元相对较难脱除.

经过酸催化乙醇法制浆后,木质素的非共轭羰基增加,共轭羰基变化不大,甲氧基和醇羟基含量降低,酚羟基含量升高.磨木木质素甲氧基、酚羟基和醇羟基含量分别为: 6.32、1.52 和 6.69 mmol/g,乙醇木质素这三种主要官能团的含量分别为 4.84、2.22 和 4.37 mmol/g.木质素的分子质量变小,分子质量分布变窄.木质素的数均相对分子质量由 3 178 降低至 2 207,重均相对分子质量由 7 878 降低至 3 616,多分散指数由 2.48 降低至 1.64.

参 考 文 献:

- [1] 张美云,徐永建,蒲文娟.非木材纤维自催化乙醇制浆的研究进展[J].中华纸业,2007,28(6):77—79.
- [2] 李万利,罗学刚.芦苇乙醇法分离木素制浆研究[J].中华纸业,2005,26(7):30—34.
- [3] L Jiménez, I Pérez, J C García. The influence of the

ethanol pulping of wheat straw and of the beating of pulp on the resulting paper sheets [J]. Wood Science and Technology, 2004, 38: 127—137.

- [4] 陆燕华.以麦草为原料生物转化法制备燃料乙醇(麦草预处理、纤维素的分离及水解部分的研究)[D].天津:天津科技大学,2007.
- [5] Tejado A, Pena C, Labidi J, et al. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis [J]. Bioresource Technology, 2007, 98(8): 1655—1663.
- [6] 郭义明.植物纤维化学[M].北京:中国轻工业出版社,1995:96—99,125—126.
- [7] 谌凡更,金永灿,李忠正.麦草碱木素分级和结构特性的研究[J].纤维素科学与技术,1997,5(1):34—40.
- [8] 石淑兰,何福望.制浆造纸分析与检测[M].北京:中国轻工业出版社,2003:328—329.
- [9] 张美云.从木素结构的变化看获乙醇制浆机理[J].中国造纸学报,2004,19(2):11—15.
- [10] Xuejun Pan, John F Kadla, Katsunobu Ehara, et al. organosolv ethanol lignin from hybrid poplar as a radical scavenger: relationship between lignin structure, extraction conditions, and antioxidant activity [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, 54: 5806—5813.