

碱催化水解提高硫酸盐木素反应活性

任哲, 吴远艳, 李楠, 樊永明*

(北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083)

摘要: 为了提高硫酸盐木素的反应活性, 采用碱催化的方法对木素进行水解。通过改变时间、温度、NaOH用量, 探讨不同反应条件对木素中酚羟基含量的影响。采用紫外差示光谱法、凝胶色谱法和红外光谱法, 测定碱催化水解前后木素酚羟基含量、分子量及结构变化情况, 探讨碱催化水解在提高木素反应活性的有效性。结果表明, 7.5%NaOH、反应温度 170℃、反应时间 6 h 是木素碱催化水解相对更佳的条件。在碱催化水解过程中, 由于木素芳基醚键以及木素单元结构间醚键连接发生断裂, 木素结构中的游离酚羟基含量增加, 且伴随着木素大分子降解, 分子量及其分散性显著减小。

关键词: 木素; 碱催化水解; 酚羟基; 降解

中图分类号: TQ351.365

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2014)04-0619-05

Improving the reactivity of kraft lignin by alkali-catalyzed hydrolysis

REN Zhe, WU Yuanyan, LI Nan, FAN Yongming

(College of Materials Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

Abstract: To improve the reactivity of kraft lignin, an alkaline treatment of kraft lignin was performed in the condition of different time, temperature and concentration of NaOH. Differential ultraviolet spectrophotometry and GPC were used to evaluate the content of phenolic hydroxyl and distribution of the molecular weight. The structure changes of lignin were characterized by FTIR. The results showed that the optimal reaction condition for alkali-catalyzed hydrolysis of kraft lignin was 7.5% NaOH, reaction at 170℃ for 6 hours, and the content of free phenolic hydroxyl increased after alkaline treatment. The molecular weight of lignin was obviously lower than the original. The polydispersity also decreased. It indicated that the range of molecular weight of lignin has a tendency to be narrow. The cleavage of aryl-ether bonds and ether bonds linked with the units of lignin may be responsible for the increase of phenolic hydroxyl and degradation of lignin.

Key words: lignin; alkali-catalyzed hydrolysis; phenolic hydroxyl; depolymerization

石化资源日渐短缺, 难以满足经济发展对能源的巨大需求, 因此, 寻找储量丰富、可再生的清洁能源已成为全球性的重要议题。其中, 将生物质资源, 主要包括农、林业废弃物等, 通过生物质精炼的平台, 转化为能源和化学品的研究引起了广泛关注^[1-3]。

木素是含量仅次于纤维素的天然高分子。在制浆造纸工业、木材水解工业中, 会产生大量的木素作为副产物。然而, 这些木素或作为废弃物, 或仅仅作为低附加值的燃料用以提供热量。木素替代酚

类合成酚醛树脂^[3]是木素高值化利用的重要方向。然而, 由于木素分子量大且分散性高, 苯环邻、对位又多有取代基, 使得木素反应活性较低^[4]。

化学降解是改善木素化学活性的重要途径。木素中醚键连接(如 α -O-4、 β -O-4, 芳基醚键等)相对容易断裂, 而碳碳键连接, 如 C₅-C₅, 则比较稳定^[5]。化学降解的方法很多, 例如氧化降解法, 但这种方法得到的产物并不适宜用作树脂合成; 采用热化学转化, 以 NiCl₂、AlCl₃、ZnCl₂ 等作为催化剂降解木素^[6-7], 但这种方法反应条件苛刻且经济成本

收稿日期: 2014-02-19

基金项目: 国家自然科学基金(30671633)资助。

作者简介: 任哲, 硕士研究生。E-mail: rz8812@sina.com

* 通信作者: 樊永明, 博士, 教授, 博士生导师。E-mail: fanym@bjfu.edu.cn

高。碱催化水解被认为是一种前景广阔的方法,其不仅能有效降解木素^[8],也不苛求反应条件。这其中,以 NaOH 水溶液为介质进行碱催化水解以其经济性、有效性引起了广泛关注。

木素分子中酚羟基含量的多少,直接影响着木素在化学反应中的活性^[9]。在木素替代苯酚制备酚醛树脂的研究中,提高木素中游离酚羟基含量可以有效增强木素分子与甲醛的反应性。与 ¹H-NMR 法、水相电位滴定法相比,差示紫外光谱法测定木素酚羟基含量具有简便、快速的特点。木素中已醚化的酚羟基在碱性溶液中吸收光谱不会发生变化,而游离酚羟基在碱性溶液中会出现深色化现象,与酸性溶液中的紫外吸收光谱图作差可得到对应的差示光谱^[10]。

本研究以 NaOH 作为碱催化剂,对硫酸盐木素进行碱催化水解,探讨了不同条件对硫酸盐木素活性基团酚羟基含量变化的影响,并对水解后木素的分子量及其分散性、结构变化进行了研究。

1 材料与方法

1.1 试验材料

黑液取自山东某浆厂,为混合阔叶木硫酸盐法蒸煮黑液。用浓盐酸调节黑液 pH < 2, 70℃ 水浴静置后,经减压抽滤分离,并用蒸馏水反复洗涤至中性。将提取的木素置于 P₂O₅ 真空干燥箱中干燥 72 h,备用^[11-13]。

参照 GB/T 2677.8-1994,测定硫酸盐木素的酸不溶木素含量;参照《制浆造纸分析与检测》,测定硫酸盐木素的酸溶木素含量。参照国标 GB/T 742—2008,测定硫酸盐木素中灰分含量。从黑液中提取出的硫酸盐木素组分及其含量为酸不溶木素, 78.39%; 酸溶木素, 7.95%; 灰分, 3.54; 碳水化合物, 10.12%, 其中碳水化合物含量=100%-酸不溶木素(%) - 酸溶木素(%) - 灰分(%)。

氢氧化钠、盐酸、乙醚、吡啶、乙酸酐均为分析纯,氮气为工业级。

1.2 试验方法

1.2.1 碱催化水解 取 1 g 干燥的硫酸盐木素,溶于 NaOH 溶液中,其中,硫酸盐木素质量分数为 10%。充分搅拌后,转移至微型高压反应釜中,通入氮气。拧紧盖子后,加热反应。反应条件如表 1 所示。

1.2.2 产物分离 反应结束后,待高压反应釜冷却。用 1 N HCl 调节溶液 pH < 2, 70℃ 水浴静置后,减压过滤分离固体,并用蒸馏水洗涤至中性,置于 P₂O₅ 真空干燥箱中干燥 72 h 以上,备用。

表 1 实验条件

Table 1 The experimental reaction conditions

编号 Code	反应温度/℃ Reaction temperature	反应时间/h Reaction time	NaOH 浓度/% Concentration
1	180	2	5
2	180	4	5
3	180	6	5
4	180	8	5
5	160	6	5
6	170	6	5
7	190	6	5
8	180	6	2.5
9	180	6	7.5
10	180	6	10

1.2.3 酚羟基含量测定 用水作溶剂,称取 30 mg 木素,用 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 配制 50 mL 木素溶液。取 0.5 mL 木素溶液,用 7 mol·L⁻¹ NaOH 配制 10 mL 木素碱性溶液 (pH > 12)。另取 0.5 mL 木素溶液,用 0.25 mol·L⁻¹ HCl 配制 10 mL 木素酸性溶液 (pH 为 6 左右)^[14]。以木素酸性溶液作为参比,扫描木素碱性溶液,即可得到木素的差示紫外光谱。

采用北京普析通用仪器公司的 TU-1901 双光束紫外可见分光光度计测定木素碱性、酸性溶液的紫外吸收曲线,并作差。扫描范围 230~400 nm,扫描步长 1 cm。

根据木素紫外差示光谱在 250 nm 处的吸光度及工作曲线 $\Delta A_{\max} = 5.6 \times 10^3 c l + 0.21$ ^[14], 计算木素酚羟基含量。

1.2.4 凝胶色谱分析 乙酰化。取 100 mg 木素,加入 5 mL 吡啶/乙酸酐 (体积比 1:2) 混合溶剂,充入氮气保护,黑暗处室温下放置 48 h,其间经常振荡锥形瓶,利于均匀反应。将反应瓶中溶液逐滴滴入乙醚进行沉淀,离心分离出木素,再用乙醚反复洗涤至无吡啶气味。真空干燥备用^[15]。

凝胶色谱。将乙酰化木素溶解于四氢呋喃中,采用美国 Waters 公司的 GPC 仪测定分子量,以聚苯乙烯为标样,四氢呋喃为洗脱剂。

1.2.5 傅里叶红外吸收光谱 (FTIR) 测定 木素与溴化钾以质量比 1:100 压片,采用德国 BRUKER 公司 Tensor27 红外光谱仪测定木素的红外吸收光谱。

2 结果与分析

2.1 反应时间对硫酸盐木素碱催化水解的影响

图 1 是反应时间分别为 2、4、6 和 8 h 的条件下,硫酸盐木素反应后的差示紫外光谱图。表 2 列

出了不同反应时间下, 硫酸盐木素经碱催化水解后酚羟基的含量。

由图 1 和表 2 可知, 硫酸盐木素中酚羟基的含量随着反应时间的增加而增加。与未经处理的硫酸盐木素相比, 反应时间为 2 和 4 h 的硫酸盐木素酚羟基含量有所下降, 直到反应时间增加到 6 h 时, 酚羟基含量才明显增加, 并高于未经处理的硫酸盐木素。这可能是由于在高温碱性条件下, 反应时间较短时, 木素分子中酚羟基被转化成了醌类物质, 导致酚羟基含量的下降。根据实验现象观察, 经过碱催化处理 2 和 4 h 后硫酸盐木素颜色都较深。因此, 碱催化处理时间不能太短。反应时间从 6 h 延长为 8 h 后, 硫酸盐木素酚羟基增加幅度趋于平缓。

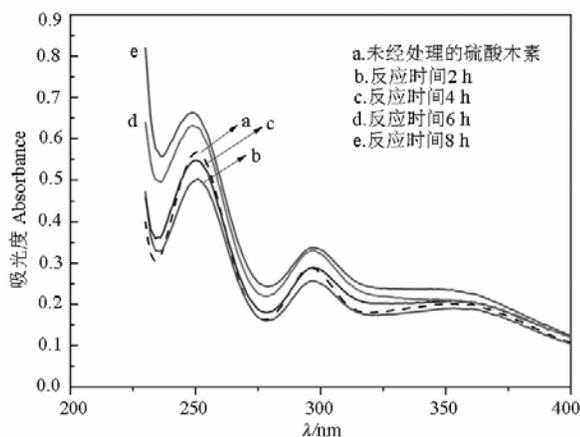


图 1 不同反应时间下, 硫酸盐木素的差示紫外光谱图
Figure 1 Differential UV spectra of kraft lignin under different reaction time

表 2 不同反应时间下, 硫酸盐木素酚羟基含量

Table 2 The content of phenolic hydroxyl of kraft lignin under different reaction time

样品处理时间/h Treatment time	$\Delta A_{(250nm)}$	酚羟基浓度/ $mmol \cdot g^{-1}$ Concentration of phenolic hydroxyl
0(CK)	0.569	0.0641
2	0.503	0.0522
4	0.548	0.0604
6	0.631	0.0752
8	0.664	0.0810

2.2 反应温度对硫酸盐木素碱催化水解的影响

图 2 为在 160℃、170℃、180℃、190℃下, 硫酸盐木素经碱催化水解后的差示紫外光谱图。表 3 列出了在不同反应温度下, 硫酸盐木素经水解后酚羟基的含量。

由图 2 和表 3 可知, 在不同反应温度下, 硫酸盐木素分子中酚羟基的含量都有所增加, 但增加的程度不尽相同。其中, 在反应温度为 170℃时, 酚

羟基的含量由 $0.0641 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$ 增加到了 $0.0982 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$, 增幅达到 53.2%。在高温碱性条件下, 硫酸盐木素中甲基芳基醚键中的碳原子形成正电中心, 易被溶液中 OH^- 离子攻击, 甲基芳基醚键断裂, 生成新的酚羟基。随着反应温度升高, 硫酸盐木素分散性和反应活性也随之提高。然而, 当反应温度超过 170℃时, 硫酸盐木素中酚羟基的含量出现下降, 这可能是由于酚羟基参与硫酸盐木素分子间的缩合反应, 形成新的链接键, 导致酚羟基被屏蔽。

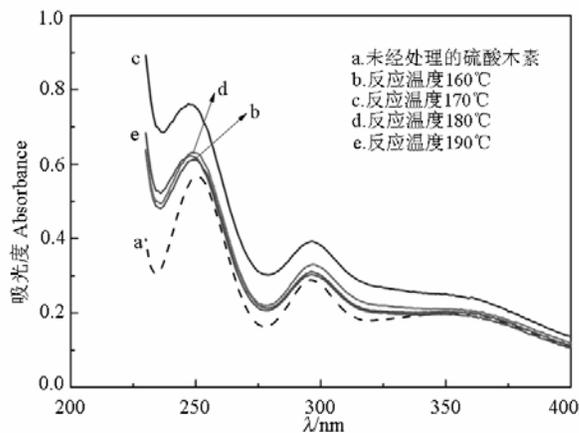


图 2 不同反应温度下, 硫酸盐木素的差示紫外光谱图
Figure 2 Differential UV spectra of kraft lignin under different temperatures

表 3 不同反应温度下, 硫酸盐木素酚羟基含量

Table 3 The content of phenolic hydroxyl of kraft lignin under different temperatures

样品处理温度/℃ Treatment temperature	$\Delta A_{(250nm)}$	酚羟基浓度/ $mmol \cdot g^{-1}$ Concentration of phenolic hydroxyl
室温 CK Room temperature	0.569	0.0641
160	0.613	0.0720
170	0.760	0.0982
180	0.631	0.0752
190	0.623	0.0738

2.3 NaOH 浓度对硫酸盐木素碱催化水解的影响

图 3 为硫酸盐木素经 2.5%、5%、7.5%、10% NaOH 处理后的差示紫外光谱图。表 4 列出了在不同 NaOH 浓度下, 硫酸盐木素经水解后的酚羟基含量。

由图 3 和表 4 可知, 未处理的硫酸盐木素酚羟基含量为 $0.0641 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$, 而经不同浓度 NaOH 处理后酚羟基含量都有所增加, 最高可达 $0.0810 \text{ mmol} \cdot g^{-1}$, 这表明 NaOH 有效的使硫酸盐木素分子中已醚化的酚羟基释放出来。而且, 不同浓度的 NaOH 对酚羟基含量影响不同, 可以发现, 酚羟基

含量随着用碱量的增加而增加,但当 NaOH 浓度由 7.5% 增加到 10% 时,硫酸盐木素酚羟基含量增长速度放缓。

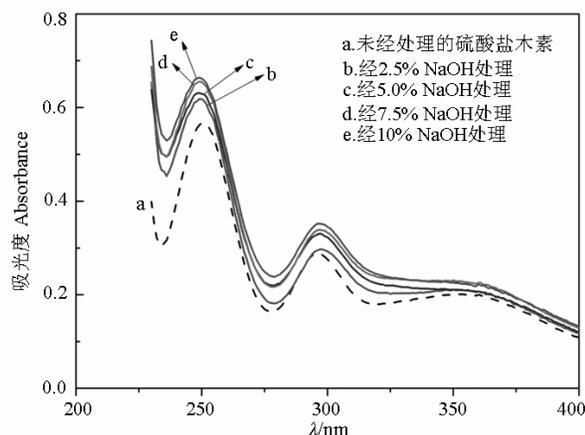


图 3 不同 NaOH 浓度下, 硫酸盐木素的差示紫外光谱图
Figure 3 Differential UV spectra of kraft lignin under different concentrations of NaOH

表 4 不同 NaOH 浓度下, 硫酸盐木素酚羟基含量

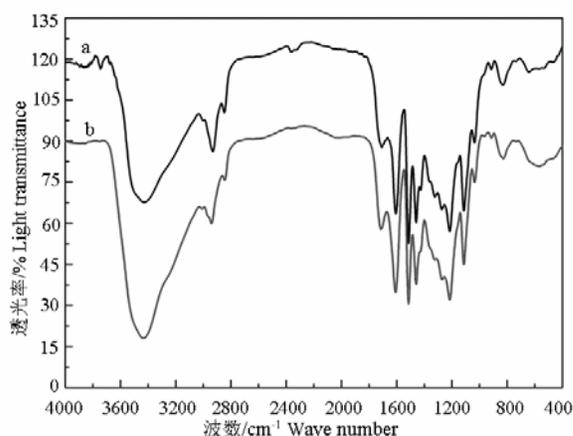
Table 4 The content of phenolic hydroxyl of kraft lignin under different concentrations of NaOH

NaOH 处理样品浓度 NaOH concentration	$\Delta A_{(250\text{nm})}$	酚羟基浓度 /mmol·g ⁻¹ Concentration of phenolic hydroxyl
未经处理 CK Without NaOH	0.569	0.0641
2.5%	0.618	0.0729
5%	0.631	0.0752
7.5%NaOH	0.656	0.0796
10%	0.664	0.0810

表 5 木素红外光谱解析

Table 5 Assignment of lignin in FTIR spectra

波数/cm ⁻¹ Wave number	吸收带归属及说明 Absorption band affiliation and instruction	原硫酸盐木素各特征峰的 相对吸收强度(A_{ν}/A_{1513}) Relative absorption strength of characteristic peak of kraft lignin	碱催化水解后硫酸盐木素各特 征峰的相对吸收强度(A_{ν}/A_{1513}) Relative absorption strength of lignin after alkaline treatment
829	C-H 面外变形振动, 苯环的四取代	0.28	0.06
1035	愈创木酚型的醇、醚	0.65	0.22
1115	S 环 C-H 面内弯曲, 与仲醇 C-O 伸缩振动重合	1.29	1.04
1215	C-O 伸展振动, 芳香环(苯酚)	2.03	2.17
1273	愈创木基甲氧基 C-O 振动	0.96	1.12
1427	芳香族骨架振动与 C-H 面内弯曲振动	0.60	0.42
1513	芳香族骨架振动	1.00	1.00
1606	C=O 伸缩振动和芳香族骨架振动	1.59	1.83
1708	C=O 伸展振动	0.95	1.01
3425	O-H 伸缩振动	7.92	12.70



a. 未处理的硫酸盐木素 b. 碱催化水解后的硫酸盐木素
a. kraft lignin b. kraft lignin after alkaline treatment

图 4 碱催化水解前后硫酸盐木素的红外光谱图

Figure 4 FTIR spectra of kraft lignin before and after alkaline treatment

2.4 凝胶色谱结果分析

采用凝胶色谱法对 7.5%NaOH, 在 170°C 条件下处理 6 h 前后硫酸盐木素的数均分子量、重均分子量及其分散性进行测定。可以发现, 经过碱催化水解后的木素 Mn (数均分子量) 和 Mw (重均分子量) 分别为 1313 和 2482 g·mol⁻¹, 与原木素的 1535 和 14486 g·mol⁻¹ 相比, 出现了显著下降。这表明, 在碱催化水解过程中, 木素被显著降解。反应前后, 木素分子量的分散度也由 9.24 下降到了 1.89, 表明碱催化水解使得木素分子量分布区间收窄, 更趋向均一化, 这也利于木素在参加反应时所表现出的化学活性更加均一。

2.5 红外光谱结果分析

图 4 是碱催化水解前后硫酸盐木素红外光谱图,表 5 是木素各主要特征吸收峰以及相对强度^[16]。可以发现,在 3400 cm^{-1} 附近代表 O-H 伸缩振动的吸收峰强度明显增强,表明碱催化水解后,木素中羟基(包括酚羟基和醇羟基)含量增多。 1215 cm^{-1} 处的吸收峰强度增强,这是代表芳香环上 C-O 伸展振动的吸收峰,说明在碱的作用下,木素分子中芳基醚键发生了断裂。在 1273 cm^{-1} 处代表愈创木基甲氧基 C-O 振动加强,表明在碱催化水解过程中,紫丁香型木素芳香环上的甲氧基可能发生了脱甲基反应,使得愈创木酚型木素含量增加。在 1708 cm^{-1} 附近代表非共轭羰基的吸收峰有所增加,表明木素侧链的 β 或 γ 位上羰基数量增加,可能是由于 β -O-4 键断裂形成羰基。而 1035 cm^{-1} 处的吸收峰强度明显下降,表明碱催化水解后,木素单元结构间的醚键,如 α -O-4, β -O-4, 发生了断裂。这也是木素大分子发生降解的主要原因。在碱性环境下,木素中的酚羟基与 NaOH 反应形成酚阴离子,经多次电子转移后,侧链与另一木素结构单元连接的醚键发生消除反应而断裂。

3 结论

碱催化水解反应可以有效提高硫酸盐木素中酚羟基的含量。处理条件以 7.5% NaOH,反应时间 6 h,反应温度 170°C 为佳。反应后的硫酸盐木素,分子量显著下降,降解明显,分散性也大幅减小,分子量分布更加集中。硫酸盐木素在碱催化水解后,结构有两大明显变化:其一,芳基醚键断裂,结构中羟基增加;其二,木素单元结构间的醚键联接断开,侧链的 β 或 γ 位上形成新的羰基。

参考文献:

- [1] 谭天伟,俞建良,张栩. 生物炼制技术研究新进展[J]. 化工进展, 2011(1): 117-125.
- [2] 董鹏,刘均洪. 木质生物质的生物炼制及其综合利用[J]. 化工科技市场, 2009(7): 28-32.
- [3] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [4] Hu L H, Pan H, Zhou Y H, et al. Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other phenolic compounds: A brief review[J]. Biore-sources, 2011, 6(3): 3515-3525.
- [5] Kawamoto H, Horigoshi S, Saka S. Pyrolysis reactions of various lignin model dimers[J]. Journal of Wood Science, 2007, 53(2): 168-174.
- [6] Wang X Y, Rinaldi R. Solvent effects on the hydrogenolysis of diphenyl ether with raney nickel and their implications for the conversion of lignin[J]. Chemsuschem, 2012, 5(8): 1455-1466.
- [7] 隋鑫金, 武书彬. 工业碱木素热化学转化制备酚类化学品[J]. 化工学报, 2011(6): 1763-1769.
- [8] 徐会有. 热化学处理对阔叶木制浆黑液化学组分的影响[J]. 武夷科学, 2007, 23: 77-82.
- [9] 杨淑惠. 植物纤维化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005.
- [10] 中冶準三. 木质素的化学基础与应用[M]. 北京: 轻工业出版社, 1988: 542.
- [11] 陈铭烈, 冯建豪. 从硫酸盐蔗渣浆黑液提取木素的研究[J]. 广东造纸, 1989(4): 32-34.
- [12] 曹建武, 张美云, 李金宝. 黑液中木素提取和利用的研究进展[J]. 黑龙江造纸, 2010(4): 41-45.
- [13] 马晓伟, 代斌, 杨兴华. 酸析法提取芦苇纸浆黑液中的木质素[J]. 化工技术与开发, 2007(08): 44-46.
- [14] 吴保国, 赵菊兰, 杜晶滨. 差示紫外光谱法测定木素酚羟基含量[J]. 东北林业大学学报, 1993, 21(2): 58-65.
- [15] Chen C L. Nitrobenzene and cupric oxidations[M]//Lin S Y D C. Method in lignin chemistry. Berlin: Springer-Verlag Press, 1992: 301-319.
- [16] 余家鸾, 陈嘉翔. 植物纤维化学结构的研究方法[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1989.