

微波和离子液体辅助乙二醇 提取椰壳木质素

朱宛莹, 赵鑫, 胡英成*

(东北林业大学材料科学与工程学院, 生物质材料科学与技术教育部重点实验室,
黑龙江哈尔滨 150040)

摘要:椰壳纤维中木质素质量分数很高,约为38%。以椰壳纤维为原料,在微波加热条件下,以离子液体辅助乙二醇为萃取剂提取椰壳纤维中的木质素。得最佳反应条件:微波反应功率为0.4 kW,提取时间为25 min,乙二醇体积分数为95%,离子液体投放量为1 g,在最佳条件下得到的木质素产率可达72%。对得到的木质素进行红外光谱分析、热重分析、紫外光谱分析。结果表明,乙二醇处理后的纤维物质中木质素、半纤维素质量分数大大降低;紫外和红外光谱分析表明,提取的木质素保持了原有的木质素结构。

关键词:预处理;椰壳纤维;乙二醇;微波加热;离子液体

中图分类号:TQ35

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)03-0096-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.03.021

Extraction of coconut shell lignin by ethylene glycol with aid of microwave radiation and ionic liquid

ZHU Wan-ying, ZHAO Xin, HU Ying-cheng*

(Material Science and Engineering College, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: The mass content of lignin in coconut shell fiber is as high as around 38%. Coconut shell fiber is used as raw materials to extract lignin under microwave heating with ionic liquid-assisting ethylene glycol as extractant. The optimal reaction conditions are obtained as follows: microwave reaction power is 0.4 kW, extraction time being 25 min, volumetric content of ethylene glycol 95% and dosage amount of ionic liquid 1 g. The yield of lignin can reach 72% under the optimum conditions. The prepared lignin is analyzed by infrared spectrum, thermogravimetric analysis and UV spectrum analysis. The results show that the content of lignin and hemicellulose in the fiber treated by ethylene glycol is greatly reduced. Analysis results by ultraviolet and infrared spectra show that the extracted lignin retains the original lignin structure.

Key words: pretreatment; coconut shell fibers; ethylene glycol; microwave heating; ionic liquid

木质素是一种含有酚类结构的天然高分子物质,同时也是自然界中质量分数仅次于纤维素的第二丰富的可再生绿色资源。椰壳纤维是椰树果实中的副产品,其中木质素质量分数相对较高^[1]。目前大部分椰壳纤维的处理方式是丢弃或填埋,不仅没有合理利用资源,对环境也造成了污染。若能对椰壳纤维这种生物质资源进行合理开发利用,即有望缓解这些问题。将木质素从植物资源中分离的方法主要有物理法、酸法、碱法、有机溶剂法^[2]、生物法^[3]等,其中,有机溶剂法是选取合适的有机溶剂,在一定条件下水解或溶解木质素,使得纤维素和木质素充分分离,效果较好^[4]。

微波加热有反应速度快、加热均匀、高效环

保、操作简单、重复性好等特点。李鑫以乙醇硝酸液为萃取剂,利用微波辅助提取茭白鞘叶中木质素,在固液比为10:1,微波功率为600 W,温度90℃下处理20 min的条件下,茭白鞘叶木质素提取率可达66%^[5]。

咪唑类离子液体因其常温下呈液态,对木质纤维材料有很好的溶解性,尤其含有[MeSO₄]⁻、Cl⁻、Br⁻等阴离子的离子液体(氢键形成能力较强的)对木质素的溶解性较好,成为提取木质素的良好溶剂^[6]。Pinkert等研究离子液体1-丁基-3-甲基咪唑乙酰磺胺盐([Bmim][Ace])、1-乙基-3-甲基咪唑乙酰磺胺盐([Emim][Ace])提取松木木质素,最优条件下木质素的提取率为43%^[7];刘仕伟等发

收稿日期:2017-08-17

基金项目:国家自然科学基金资助项目(31470581);中央高校基本科研业务费专项(2572016EJ1)

作者简介:朱宛莹(1991-),女,硕士生,主要从事椰纤维预处理及分离研究工作,1336116717@qq.com;胡英成(1972-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为生物质材料的性能,通讯联系人,yingchenghu@163.com。

现,在微波加热条件下,离子液体 1,3-二甲基咪唑磷酸甲酯盐([Mmim]DMP)对木质素具有良好的溶解性能^[8]。笔者在微波加热条件下,用离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([Bmim]HSO₄)辅助乙二醇提取椰壳纤维中木质素,并探究了提取时间、反应功率、乙二醇浓度、离子液体投放量等因素对木质素产率的影响,从而得出最优条件。提取得到的木质素可进一步改性,极具有研究价值。

1 材料与实验方法

1.1 原料、试剂与仪器

椰壳纤维,潍坊椰棕制品有限公司生产;乙二醇,沈阳从科化工生产;离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐[Bmim]HSO₄,中科院兰州化学物理研究所生产;乙醇,苏州金醇化工有限公司生产;碱木质素,上海化成工业发展有限公司生产;所有试剂均为分析纯。

SHZ-D 循环水式真空泵;WBFY-205 微波反应器;Thermo Fisher Scientific Nicolet 6700 系列显微红外光谱仪;日本 Shimadzu DTG-60 同步热分析仪;PERSEE TU-1901 紫外光谱仪。

1.2 实验方法

用电子天平称取 1 g 干燥后的椰壳纤维粉末于圆底烧瓶中,加入离子液体[Bmim]HSO₄及一定浓度的乙二醇溶液,将反应瓶置于微波反应器内,外连回流装置。设定好提取时间和反应功率进行微波辐

射加热,待反应结束后取出反应物降温至 50℃ 抽滤,将滤渣多次水洗后放入鼓风干燥箱中烘干,得到浅棕色绝干滤渣即为纤维物质。

将得到的滤液在室温下加入 3 倍体积的水搅拌 20 min 左右,即析出大量的棕褐色沉淀,将沉淀物质水洗抽滤后放入鼓风干燥箱中烘干,得到棕褐色绝干滤渣即为再生木质素(木质素产率为木质素实际得率与木质素理论含量的比值;木质素脱出率为处理过程中脱除木质素的质量分数与椰纤维原料中木质素质量分数的比值)。

1.3 化学成分分析

酸不溶木质素按照国家标准 GB/T 2267.8—1994 并采用 72% 硫酸法测定^[9]。干燥得酸不溶木质素,经测定,椰壳纤维中木质素质量分数为 38.81%。

半纤维素、纤维素质量分数测定方法如下:将纤维物质样品在 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液中 100℃ 条件下加热回流 2 h,抽滤,滤渣干燥至恒重,水解前后质量的损失即为半纤维素质量分数。干燥的滤渣在 3 mL 质量分数为 72% 的 H₂SO₄ 溶液中室温条件下搅拌 4 h,添加蒸馏水后继续在 100℃ 条件下水解 2 h,待溶液冷却后过滤,并用蒸馏水充分洗涤,滤渣即为预处理后纤维物质中木质素质量分数。

1.4 表征分析

利用 Thermo Fisher Scientific Nicolet 6700 系列显微红外光谱仪测定木质素红外光谱,分辨率为 4 cm⁻¹,

(上接第 95 页)

可回收。得到的萘产品的纯度高,且几乎不含喹啉、吡啶杂质,该工艺方法的应用前景广阔。

参考文献

- [1] Han D Y, Cao Z B, Li Y F. Investigation of naphthalene extraction from ethylene tar[J]. Energy Sources Part A Recovery Utilization & Environmental Effects, 2014, 36(9): 993-998.
- [2] 王仁远, 王焕煜. 一种从含有硫茛和萘的混合物中富集硫茛的方法: 中国, 101747317A[P]. 2010-06-23.
- [3] 李群生, 李奎, 罗超, 等. 结晶塔中萘硫茛物系的分离与提纯[J]. 化工进展, 2010, 29(7): 1196-1200.
- [4] 孙绪峰, 李群生, 苏鸣皋, 等. 粗萘连续多级逆流分步结晶过程的研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2009, 36(3): 11-14.
- [5] Mignard, Samuel, Drouglazet, et al. Process for purifying naphthalene by selective hydrotreatment followed by separation: US, 6217750[P]. 2001-04-17.
- [6] 葛世培, 苏石青, 康秉鑫, 等. 粗萘加氢精制[J]. 燃料化学学报, 1981, (1): 71-76.

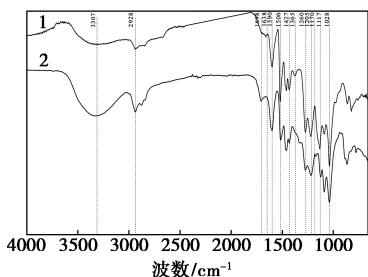
- [7] 徐志珍, 潘鹤林, 鲁锡兰, 等. 化学法精制萘的研究[J]. 华东理工大学学报, 1999, 25(6): 595-597.
- [8] 肖剑, 宗弘元, 陈亮, 等. 工业萘的精制提纯技术[J]. 现代化工, 2012, 32(8): 19-23.
- [9] 白洁, 祝杰, 叶世超, 等. 正丁醇萃取磷酸的微分散过程与传质系数研究[J]. 高校化学工程学报, 2015, (2): 292-297.
- [10] Elleuch M B C, Amor M B, Pourcelly G. Phosphoric acid purification by a membrane process: Electrodeionization on ion-exchange textiles[J]. Separation & Purification Technology, 2006, 51(3): 285-290.
- [11] 张团慧, 向鹏, 李国斌, 等. 湿法磷酸净化技术的研究进展[J]. 材料导报, 2015, (15): 113-117.
- [12] Hannachi A, Habaili D, Chtara C, et al. Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures[J]. Separation & Purification Technology, 2007, 55(2): 212-216.
- [13] 祝杰, 叶世超, 白洁, 等. 微分散轮盘塔萃取净化湿法磷酸的实验研究[J]. 化工进展, 2013, 32(7): 1685-1690.
- [14] Kwang Joo Kim, Jung Woo Kim, Joo Seung Chae, et al. Purification of naphthalene from coal tar distillate by solution and melt crystallizations[J]. Separation Science & Technology, 2003, 38(11): 2407-2424. ■

波数范围为 $4\ 000 \sim 400\ \text{cm}^{-1}$; 利用日本 Shimadzu DTG-60 同步热分析仪测定木质素热性能, 温度范围为 $40 \sim 800\ ^\circ\text{C}$, 加热速率为 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$; 利用 PERSEE TU-1901 紫外光谱仪测定木质素紫外光谱, 波数范围为 $200 \sim 400\ \text{nm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

木质素是芳香环及其衍生物构成的大分子, 含有甲基、酚羟基、醇羟基和羰基等化学活性基团, 其红外光谱谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 微波离子液体辅助乙二醇提取得到的木质素(图 1 中曲线 2)与碱木质素标准品(图 1 中曲线 1)的红外光谱走向大体相似, 说明得到的棕褐色粉末确实为木质素。在 $3\ 307\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰归属于酚羟基和醇羟基的 O—H 伸缩吸收; 在 $2\ 928\ \text{cm}^{-1}$ 处有归属于木质素中甲基、亚甲基的 C—H 伸缩振动; 在 $1\ 638$ 、 $1\ 590\ \text{cm}^{-1}$ 处有芳香族环骨架振动, $1\ 427\ \text{cm}^{-1}$ 处有饱和 C—H 键弯曲振动, 均呈现出木质素特征吸收峰^[10]; 与图 1 中谱线 1 相比, 谱线 2 在 $1\ 698\ \text{cm}^{-1}$ 处非共轭羟基、酯基的伸缩振动吸收峰强度更强, 说明提取得到的木质素中含有更多的羟基、酯基以及乙酰基。



1—碱木质素; 2—乙二醇木质素

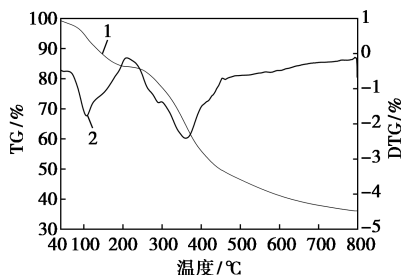
图 1 木质素红外光谱

乙二醇木质素(图 1 中谱线 2)在 $1\ 260\ \text{cm}^{-1}$ 处体现愈创木环吸收峰, 此峰归属于木质素 G 单元; 而在 $1\ 365$ 、 $1\ 117\ \text{cm}^{-1}$ 处体现紫丁香环吸收峰, 即得到的木质素同时归属于 S 单元, 与仲醇 C—O 伸缩振动重合, 说明提取得到的木质素都存在明显的紫丁香基、愈创木基苯环结构以及其他的化学结构基团。

2.2 热重分析

乙二醇木质素的 TG 和 DTG 曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出, 木质素热解大致分为 3 个阶段: 第

1 阶段为 $40 \sim 120\ ^\circ\text{C}$, 这个阶段木质素质量损失较为平缓, 质量损失主要来源于水分的蒸发; 第 2 个阶段为 $120 \sim 550\ ^\circ\text{C}$, 这个阶段木质素进行快速热分解, 失重达 75% 左右。从图 2 的 DTG 曲线中可以更直观的看出, 第 2 阶段约有 2 个失重峰, 分别在 $120\ ^\circ\text{C}$ 和 $370\ ^\circ\text{C}$, 这个阶段主要是联接键的断裂以及产生一些酚类化合物、气体等^[11]; 第 3 阶段为 $550 \sim 800\ ^\circ\text{C}$, 这个阶段质量减少主要是来源于芳环的断裂降解^[12], 最后剩余 35% 左右的质量; 与碱木质素相比, 乙二醇木质素热稳定性要优于碱木质素, 并与磺化木质素、酸析木质素热稳定性大致相同^[13]。热稳定性高的木质素在改性树脂及其他领域中, 科研前景好且应用面广^[14]。



1—TG; 2—DTG

图 2 木质素热重谱图

2.3 紫外光谱分析

木质素是含有芳香环结构的化合物, 对紫外线吸收效果较好。取少量干燥后的木质素溶于乙醇溶液中, 并以乙醇为参比, 用紫外分光光度计在波长为 $200 \sim 400\ \text{nm}$ 内扫描, 测得紫外光谱图如图 3 所示。由图 3 可以看出, 在波长为 $206\ \text{nm}$ 处附近有最大吸收峰, 说明在此处发生了 $n \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁。另 1 个较小的吸收峰在 $280\ \text{nm}$ 处附近, 与文献^[15]中所述相一致。这些都是苯环的特征吸收峰, 说明得到的木质素确实为芳香族化合物。

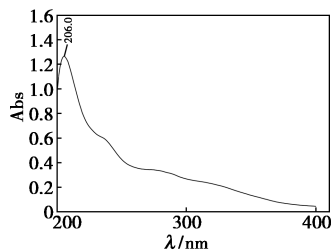


图 3 木质素紫外吸收光谱

2.4 不同反应条件对椰壳纤维组分分离的影响

在实验未进行之前, 先做 2 组预实验: 用电子天平称取 $1\ \text{g}$ 左右的椰壳纤维原料于圆底烧瓶中, 再

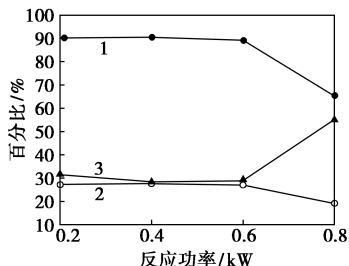
加入离子液体[Bmim]HSO₄及20 mL乙二醇溶液,在较低温度(90℃和105℃)恒温水浴锅中加热一段时间,得到的木质素得率分别为2.00%、2.51%(如表1所示),相对较低。说明离子液体不适合在低温条件下对椰壳纤维进行组分分离。

表1 预处理实验

编号	时间/min	温度/℃	纤维物质得率/%	再生木质素得率/%
1	30	90	87.12	2.00
2	45	105	83.47	2.51

2.4.1 反应功率对椰壳纤维组分分离的影响

设定提取时间为25 min,离子液体投入量为1 g,加入质量分数为95%的乙二醇20 mL,不同微波反应功率得到的纤维物质得率、木质素得率及木质素脱出率如图4所示。由图4可以看出,当反应功率为0.1 kW时,木质素得率不足15%;当反应功率在0.2~0.6 kW之间时,木质素得率在27%左右,且木质素脱出率也达到90%,在这个区间内木质素得率变化并不大,原因是椰壳纤维中木质素的裂解溶解需要外界提供能量,而当微波反应功率为0.2 kW时提供的能量足以使其充分反应从而使其分离开;当反应功率为0.8 kW时,木质素得率略有降低,即微波反应功率过大,木质素反应加剧,导致形成其他副产物,使得纤维物质与木质素分离不明显,木质素得率下降。综上所述,当反应功率为0.4 kW时,木质素得率最高,为27.65%。



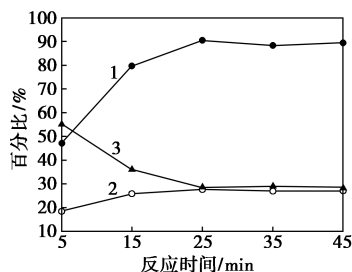
1—木质素脱除率;2—木质素得率;3—纤维物质得率

图4 不同功率对椰壳纤维预处理

2.4.2 提取时间对椰壳纤维组分分离的影响

设定反应功率为0.4 kW,离子液体投入量为1 g,加入体积分数为95%的乙二醇20 mL,改变微波提取时间得到的纤维物质得率、木质素得率及木质素脱出率如图5所示。由图5可以看出,当提取时间为5 min时,木质素得率与木质素脱出率均较低,说明木质素提取的不够完全,椰壳纤维中易溶解

的木质素首先发生裂解和溶解反应,而与纤维素等组分结合较为紧密的木质素由于与溶剂作用需要更长的时间和能量,因此时间过短不易于组分分离。而纤维物质得率高也说明了纤维物质中半纤维素及木质素的残留较多,反应不够彻底;当提取时间超过15 min时,木质素得率以及木质素脱出率都明显提高;当提取时间超过25 min时,木质素得率趋于稳定,为27%左右,说明反应时间越长,更多的木质素溶解及裂解,反应越充分,纤维物质中纤维素质量分数越高。增加反应时间,木质素得率均保持在27%,但从节能环保的角度考虑,反应时间为25 min最佳。

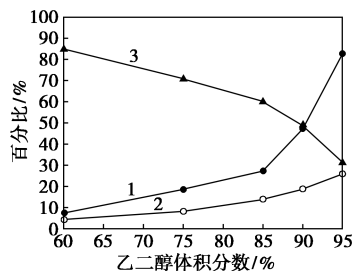


1—木质素脱除率;2—木质素得率;3—纤维物质得率

图5 不同反应时间对椰壳纤维预处理

2.4.3 乙二醇质量分数对椰壳纤维组分分离的影响

设定反应功率为0.2 kW,提取时间为15 min,离子液体投入量为1 g,乙二醇加入量为20 mL,改变乙二醇质量分数得到的纤维物质得率、木质素得率及木质素脱出率如图6所示。由图6可以看出,乙二醇体积分数从60%增大到85%,木质素得率略有增加,但增加的不明显;乙二醇体积分数从85%增大到95%时,木质素得率迅速增加;同样纤维物质得率也随着乙二醇体积分数的增加而降低。因此,乙二醇的体积分数对木质素脱出率影响极大,当乙二醇体积分数为95%时,木质素得率最大,为25.85%,木质素脱出率为85.71%。

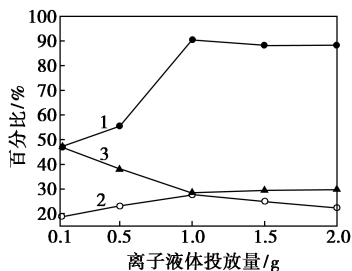


1—木质素脱除率;2—木质素得率;3—纤维物质得率

图6 乙二醇体积分数对椰壳纤维预处理

2.4.4 离子液体投入量对椰壳纤维组分分离的影响

设定反应功率为 0.2 kW, 提取时间为 25 min, 加入体积分数为 95% 的乙二醇 20 mL, 改变离子液体投放量, 得到的纤维物质得率、木质素得率及木质素脱出率如图 7 所示。由图 7 可以看出, 随着离子液体投放量的增大, 木质素得率、木质素脱出率明显增高, 这是由于离子液体投放量的增加, 使得更多的木质素溶解于乙二醇体系中, 进而加水使得木质素析出得更多。当离子液体投放量大于 1 g 时, 随着投放量的增加, 木质素得率反而降低, 木质素脱出率基本没有变化, 在 89% 左右, 纤维物质得率略微增加了 1.31 个百分点。纤维物质得率、木质素脱出率并没有太大变化, 说明纤维物质中木质素的质量分数已经很低, 而木质素得率变低的原因是离子液体的过量投入使得木质素被溶解破坏^[16], 从而导致木质素得率降低, 而纤维物质得率基本没有变化。因此, 离子液体投放量为 1 g 时最佳。



1—木质素脱除率; 2—木质素得率; 3—纤维物质得率

图 7 离子液体投放量对椰壳纤维预处理

通过单一变量法得出离子液体乙二醇提取木质素的最佳工艺, 由于实验周期有限, 在提取时间、反应功率之间存在着交叉实验; 综上所述, 微波离子液体辅助乙二醇提取木质素最佳工艺为: 反应时间为 25 min, 反应功率为 0.4 kW, 乙二醇体积分数为 95%, 离子液体投放量为 1 g。在此条件下纤维物质得率 28.48%, 木质素得率为 27.65%, 木质素产率为 72%。

3 结论

(1) 以椰壳纤维为原料, 离子液体乙二醇为溶剂, 采用微波辅助加热的方式提取椰壳纤维中木质素。得到的最佳工艺为: 提取时间为 25 min, 反应功率为 0.4 kW, 乙二醇体积分数为 95%, 离子液体投放量为 1 g。在此条件下纤维物质得率为 28.48%, 木质素得率为 27.65%, 木质素产率为 72%。

(2) 采用微波加热预处理后的椰壳纤维各组分质量分数均有变化, 半纤维素质量分数明显降低, 再生木质素得率在 10%~27% 之间, 纤维物质得率在 66%~28.5% 之间。纤维物质中纤维素质量分数很高, 木质素脱出率在 89% 左右。

(3) 提取得到的棕褐色粉末为再生木质素。紫外和红外光谱分析表明, 提取的木质素保持了原有的木质素结构; 通过热重分析得知, 得到的木质素热稳定性较好, 最终剩余 35% 左右的质量。

参考文献

- [1] 罗滔. 椰纤维功能化修饰及其吸附贵金属离子的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [2] 张保平, 杨芳, 马钟琛, 等. 稻草木质素的硫酸法提取与表征[J]. 河北大学学报(自然科学版), 2016, 36(5): 474-479.
- [3] 赖晨欢, 高子琦, 唐硕, 等. 木质素基表面活性剂对玉米秸秆纤维素酶水解的促进作用[J]. 林业工程学报, 2016, 1(6): 102-107.
- [4] 廖俊和, 罗学刚. 有机溶剂法提取木质素最新研究进展[J]. 林产化工通讯, 2004, (3): 20-24.
- [5] 李鑫. 微波辅助提取茭白鞘叶木质素工艺研究[J]. 台州学院学报, 2017, 39(3): 17-22.
- [6] 李萍. 微波辅助离子液体[BMIM]Cl 提取木质素方法的初步研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.
- [7] Pinkert A G, Dagmar F, Marsh, Kenneth N. Extracting wood lignin without dissolving or degrading cellulose investigations on the use of food additive-derived ionic liquids[J]. Green Chemistry, 2011, 13(11): 3124-3136.
- [8] 刘仕伟, 周红霞, 李露, 等. 微波辅助离子液体溶解木质素的研究[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(5): 41-46.
- [9] Datta R. Acidogenic fermentation of lignocellulose-acid yield and conversion of components[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1981, 23(9): 2167-2170.
- [10] 李坚. 木材波谱学[D]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [11] 刘成. 木质素热重红外动力学分析与乙酰化改性研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2015.
- [12] 罗海银, 田红, 唐世斌, 等. 木质素热裂解特性及动力学研究[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2014, 44(6): 923-929.
- [13] 刘成. 木质素热重红外动力学分析与乙酰化改性研究[D]. 南京: 南京林业大学, 2015.
- [14] Tejado A, Pena C, Labidi J J, et al. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in pheno-formaldehyde resin synthesis[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(8): 1655-1663.
- [15] Sidic D A, Ngadi N, Amin N A. Optimization of lignin production from empty fruit bunch via liquefaction with ionic liquid[J]. Bioresource Technology, 2013, 135: 690-696.
- [16] 许欢欢. 木质素在离子液体中的溶解及催化降解研究[D]. 北京: 北京林业大学, 2013. ■