

双相体系中毛竹粉为原料一锅法生产糠醛和 5-羟甲基糠醛的研究

张宇, 彭红*, 夏琪, 毕浩然, 黄玲玲

(南昌大学生物质转化教育部工程研究中心, 江西 南昌 330047)

摘要:以被离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐(BmimAc)预处理后的毛竹粉为原料、稀 H₂SO₄ 为催化剂,微波协同作用下在水-甲基异丁基甲酮(MIBK)双相体系中一锅法同时生产糠醛(FF)和 5-羟甲基糠醛(HMF),同时对反应后的竹粉残渣进行 FT-IR、XRD、Py-GC/MS 表征,并与反应前的竹粉原料进行比较。结果表明,一锅法生产 FF 和 HMF 的最佳工艺条件为: H₂SO₄ 质量分数为 1.0%、微波加热温度为 180℃、反应时间为 30 min,此时 FF 和 HMF 的最高产率分别达到 67.00% 和 25.52%;在相同反应条件下,毛竹半纤维素转化为 FF 的效率远高于毛竹纤维素转化为 HMF 的效率;经稀 H₂SO₄ 催化降解后的竹粉残渣中,木素质量分数随反应时间的延长和温度的升高而增大;经 BmimAc 预处理后竹粉的物化性质在一定程度上发生了改变。

关键词:双相体系;毛竹;糠醛;5-羟甲基糠醛;一锅法

中图分类号: O629.12; O626.23

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)12-0113-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.12.023

One-pot production of furfural and 5-hydroxymethyl furfural from bamboo powder in a biphasic system

ZHANG Yu, PENG Hong*, XIA Qi, BI Hao-ran, HUANG Ling-ling

(Engineering Research Center for Biomass Conversion of Ministry of Education, Nanchang University, Nanchang 330047, China)

Abstract: Bamboo powder pretreated by 1-butyl-3-methylimidazolium acetate (BmimAc) ionic liquid is used as feedstock and diluted H₂SO₄ is used as catalyst, furfural (FF) and 5-hydroxymethyl furfural (HMF) are simultaneously produced by means of microwave-assisted one-pot method in a biphasic system consisted of water and methyl isobutyl ketone (MIBK). Bamboo powder residue after reaction is characterized by FT-IR, XRD and Py-GC/MS techniques, and compared with bamboo powder samples before and after pretreatment by BmimAc. The optimized conditions for production of FF and HMF via one-pot method are obtained as follows: H₂SO₄ concentration is 1.0 wt%, microwave heating temperature is at 180℃, and reaction time is 30 min. Under these conditions, the highest yields of FF and HMF can reach 67.00 mol% and 25.52 mol%, respectively. Under the same conditions, the conversion of bamboo hemicellulose to FF is much easier than that of bamboo cellulose to HMF. The content of lignin in the bamboo residue after reaction catalyzed by dilute H₂SO₄ increases with longer reaction time and higher temperature. The physical and chemical properties of bamboo powder have changed to a certain extent due to the pretreatment by BmimAc.

Key words: biphasic system; bamboo; furfural; 5-hydroxymethyl furfural; one-pot method

随着全球化石资源日益紧张和环境污染问题日益严峻,国内外将目光转移到生物质资源上,其中将木质纤维生物质资源转化成平台化合物糠醛(FF)和 5-羟甲基糠醛(HMF)备受关注。FF 和 HMF 是由糖类转化而成的高附加值化合物,化学性质活泼,可以发生缩合、氢化、氧化等反应,衍生出多种化学品和燃料,广泛应用于塑料、医药和农用化学品等行业^[1-6]。

传统制备 FF 和 HMF 的原料以单糖为主。如 ENSLOW 等^[1]以木糖和葡萄糖为原料,在 SnCl₄ 催化下 140℃ 的水中反应 5 h 后 FF 和 HMF 的产率分别为 85% 和 69%。虽然直接以单糖为原料制备 FF 和 HMF 的收率较高,但是需要先将木质纤维素原料中的纤维素和半纤维素进行水解,然后经过纯化工工艺分别获得葡萄糖和木糖,存在工艺复杂、成本高等不足。另外,在以单糖为原料生产 FF 和 HMF 时会

收稿日期:2021-01-17;修回日期:2021-10-08

基金项目:国家自然科学基金项目(21666022);南昌大学研究生创新专项资金项目(CX2019102);江西省 2020 年度研究生创新专项资金项目(YC2020-S058)

作者简介:张宇(1995-),男,硕士研究生,主要从事农林生物质资源化利用的研究工作,1972153235@qq.com;彭红(1978-),女,博士,研究员,主要从事农林生物质资源化利用的研究工作,通讯联系人,penghong@ncu.edu.cn。

有较多的副产物生成,产物也易进一步分解或聚合,降低了产物的收率和选择性^[2]。

在 FF 和 HMF 生产过程中反应介质具有举足轻重的作用,不仅影响反应底物的分散性和溶解性,还会影响产物的形成、分布、降解和分离纯化等^[4],其中水是常用的反应介质。XU 等^[5]以水为反应介质、硫酸为催化剂、玉米芯为原料,在 170℃ 反应 90 min 后 FF 产率为 61.0%。水虽然被认为是理想反应溶剂,但是 FF 和 HMF 在酸性水溶液中易于降解或生成其他副产物。鉴于此,ZHANG 等^[6]以有机溶剂 γ -戊内酯为反应介质,碳基固体酸 SC-CCA 催化玉米芯,在 200℃ 下反应 100 min 后 FF 产率最高可达 60.6%。相对于单独以水为反应介质,以有机溶剂为反应介质在抑制副反应的发生方面具有显著优势^[6]。但是,以有机溶剂为唯一介质时也存在木质纤维素在绝大多数有机溶剂中不溶,造成催化剂的活性位点难以与木质纤维素的反应位点接触,从而增加了反应阻碍。

为了克服目前这些工艺的不足,笔者利用有机溶剂与水不相溶、产物 FF 和 HMF 在有机溶剂中有良好溶解性的特点,构建水相-有机相双相体系,并直接以木质纤维生物质资源毛竹为原料,在微波协同作用下,通过双相体系中一锅法同时生产 FF 和 HMF 2 种平台化合物,并对剩余残渣进行表征,评估其后续利用价值。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

毛竹,江西省南昌市梅岭生产;硫酸(AR),西陇科学股份有限公司生产;甲基异丁基甲酮(MIBK)(AR)、甲醇(色谱纯)、糠醛(FF)和 5-羟甲基糠醛(HMF)(色谱纯),上海麦克林生化科技有限公司生产;1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐(BmimAc)(99%),上海成捷化学有限公司生产。

1.2 实验装置

FZ102 微型植物粉碎机,天津市泰斯特仪器有限公司生产;YB-FD-1 冷冻干燥机,上海亿倍实业有限公司生产;Discover-sp 环形聚焦单模微波合成仪,美国 CEM 公司生产;Thermo Fisher Scientific 傅里叶红外光谱仪(FT-IR),美国 Massachusetts 公司生产;D8 ADVANCE X 射线衍射仪(XRD),德国 BRUKER 公司生产;1260 高效液相色谱(HPLC)、CDS Pyroprobe 5000 Series 裂解仪和 GC-MS(7890B-

7000D),美国安捷伦公司生产。

1.3 实验方法

1.3.1 毛竹的预处理及成分的测量

将毛竹通过粉碎机粉碎、过筛后得到粒径为 40~100 目的原料竹粉(RB)。将 RB 与 BmimAc 按照质量比 1:5 混合,然后用微波在 100℃、80 W 的条件下预处理 15 min,同时高速搅拌。向预处理后的混合物中加入反溶剂无水乙醇 100 mL,搅拌后静置 2 h,然后离心(5 000 r/min)5 min。用蒸馏水充分洗涤沉淀后冷冻干燥 12 h,获得预处理竹粉(PB),备用。

PB 中酸不溶木素、半纤维素的质量分数分别按照 GB/T 2677.8—94、GB/T 2677.9—94 中所述的方法进行测量,纤维素质量分数用硝酸乙醇法测定^[7]。测得结果表明,纤维素质量分数为 35.74%、半纤维素质量分数为 22.18%、酸不溶木素质量分数为 16.85%。

1.3.2 FF 和 HMF 的制备和分析

将 0.1 g PB、2 mL 稀 H₂SO₄ 和 10 mL MIBK 分别加入到 35 mL 的石英反应管中,然后在微波合成仪中一定温度下反应一定时间,同时磁力搅拌。反应完毕后迅速冷却,分离水相和有机相,并分别用 HPLC 对水相和有机相中 FF 和 HMF 的含量进行分析,并计算 FF 和 HMF 的产率:

$$\text{FF 产率(mol\%)} =$$

$$\{m_1 / [(m \times A_1) / 132.115 \times 96.09]\} \times 100\% \quad (1)$$

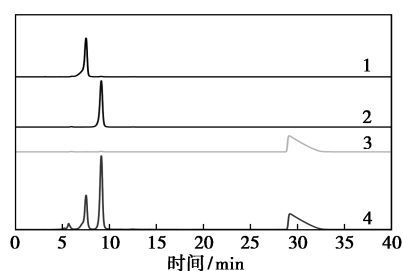
$$\text{HMF 产率(mol\%)} =$$

$$\{m_2 / [(m \times A_2) / 162.109 \times 126.11]\} \times 100\% \quad (2)$$

式中: m 为 PB 的质量; m_1 为测定的 FF 质量; m_2 为测定的 HMF 质量; A_1 为竹粉中半纤维素的质量分数,为 22.18%; A_2 为竹粉中纤维素的质量分数,为 35.74%。

有机相和水相中产率之和为总产率。获得的 FF 标准曲线为 $Y = 355.98X + 0.33$, $R^2 = 0.9998$; 获得的 HMF 标准曲线为 $Y = 312.5X - 211.78$, $R^2 = 0.9999$ 。反应残渣用蒸馏水充分洗涤后在 50℃ 干燥 36 h,备用。

HPLC 分析条件:Agilent Eclipse Plus C18 (5 μm × 4.6 mm × 250 mm),柱温为 30℃,流速为 0.4 mL/min,紫外检测器波长为 280 nm,进样量为 20 μL ,流动相为 $V(\text{甲醇}):V(\text{超纯水}) = 2:3$ 。标准品 HMF、FF、溶剂 MIBK 以及样品的典型 HPLC 谱如图 1 所示。



1—HMF 标准品;2—FF 标准品;3—溶剂 MIBK;4—样品

图 1 标准品 HMF 和 FF、溶剂 MIBK 以及样品的典型 HPLC 谱

1.3.3 还原糖(RS)的测定

通过 DNS 法测定 1.3.2 中获得的水相中 RS 产率:

$$\text{RS 产率 } Y(\%) = [(m_3 \times 0.9)/(m \times B)] \times 100\% \quad (3)$$

式中: m 为 PB 的质量; m_3 是 RS 的质量; B 是竹粉中多糖的总质量分数 57.92% (其中纤维素的质量分数为 35.74%、半纤维素的质量分数为 22.18%), 0.9 是比例系数。

RS 标准曲线为 $Y=0.793X-0.058$, $R^2=0.999$ 。

1.3.4 竹粉和竹粉残渣的表征

分别取 160℃ 温度下反应 5、30 min 和 60 min 后的残渣(分别标记为 160-5、160-30 和 160-60), 以及 180℃ 和 200℃ 温度下反应 60 min 后的残渣(分别标记为 180-60 和 200-60)进行表征,并与 RB 和 PB 进行对比。

通过 FT-IR 分析反应前后竹粉中官能团的变化。在 4 000~500 cm^{-1} 范围内扫描 64 次,分辨率为 4 cm^{-1} 。

利用 XRD 对反应前后竹粉的结晶形态进行分析。分析条件为:扫描范围 2θ 为 2~50°,步长为 0.02°,扫描速度为 6°/min。结晶度(CrI)采用 Segal 峰高法测定^[8]。

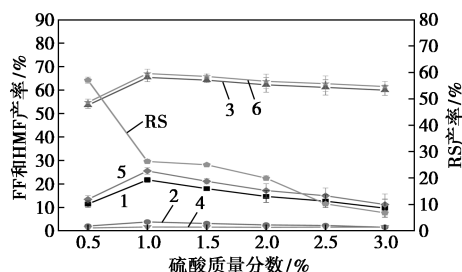
利用 Py-GC-MS 评估反应前后竹粉的化学成分。升温程序为:以 10℃/ms 的速度升温至 550℃,并在此温度保持 15 s。GC-MS 的检测条件为:色谱柱 Agilent HP-PONA(50 m×0.2 mm×0.5 μm),进样温度为 280℃,氮气流速为 1.0 mL/min,分流比为 80:1,电子轰击离子源(EI)70 eV,质/荷比范围 50~500 m/z 。

2 结果与讨论

2.1 酸质量分数对 FF 和 HMF 产率的影响

H_2SO_4 质量分数对 FF 和 HMF 产率和 RS 产率

的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出,在 180℃ 反应 30 min 时,FF 和 HMF 的总产率随着酸质量分数的增大先升高后降低。当硫酸质量分数为 1.0% 时 FF 和 HMF 的总产率同时达到最大值;当硫酸质量分数超过 1.0% 时,FF 和 HMF 的总产率都会出现下降,但是 HMF 的产率下降趋势更为显著,表明过高酸质量分数会导致 FF 和 HMF 发生不同程度的降解或聚合反应,并且 HMF 的降解或聚合程度更高。SWEYGERS 等^[9]用木聚糖和纤维素的混合物制备 HMF 和 FF 时也发现,高浓度的盐酸会使 HMF 的产率下降得更快。FF 的总产率总是远大于 HMF 的总产率,说明半纤维素转化为 FF 比纤维素转化为 HMF 更容易。



1—有机相中 HMF 产率(O-HMF);2—水相中 HMF 产率(W-HMF);3—有机相中 FF 产率(O-FF);4—水相中 FF 产率(W-FF);5—总 HMF 产率(HMF);6—总 FF 产率(FF)

图 2 H_2SO_4 质量分数对 FF 和 HMF 产率和 RS 产率的影响

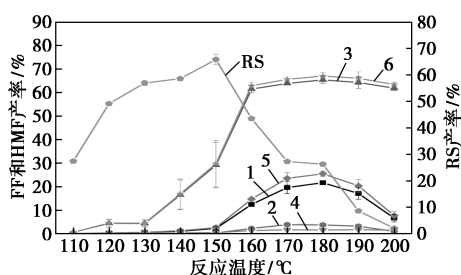
从图 2 中还发现,在水相和有机相中 FF 和 HMF 的产率存在与总产率相似的规律。FF 和 HMF 主要集中在有机相中,表明在水相中生成的产物绝大部分被随时萃取到有机相中。在水相中 HMF 的产率要略高于 FF 的产率,这是由于 HMF 的极性比 FF 的极性更大,HMF 在水中的溶解性更好。

由图 2 中可以看出,水相中 RS 产率在 H_2SO_4 质量分数为 0.5% 时即达到最大值 57.04%,而此时 FF 和 HMF 总产率分别只有 54.77% 和 13.43%,说明在低 H_2SO_4 质量分数时竹粉中较多纤维素和半纤维素水解生成 RS,且 RS 转化为 FF 和 HMF 的效率较低。但是,随着酸质量分数的进一步增大 RS 产率下降,原因是生成的 RS 在更高质量分数 H_2SO_4 催化下更容易转化为 FF 和 HMF。当 H_2SO_4 质量分数高于 1.0% 时 RS 产率进一步下降,此时对比 FF 与 HMF 的总产率和 RS 总产率可发现 RS 的消耗量和产物的产率不成正比,原因是在高质量分数 H_2SO_4 的催化下竹粉水解生成的单糖被脱水生成的

FF 和 HMF 进一步发生降解反应生成腐殖质和其他副产物。

2.2 反应温度对 FF 和 HMF 产率的影响

反应温度对 FF 和 HMF 产率和 RS 产率的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出,在反应温度为 110~130℃ 时,FF 和 HMF 的总产率升高缓慢;在 130~180℃,FF 和 HMF 的总产率快速升高;在 180℃ 时 FF 和 HMF 的总产率达最大值,分别为 67.00% 和 25.52%;随着温度继续升高至 200℃,FF 的总产率稍微下降至 63.41%,而 HMF 的产率迅速下降至 7.74%。FF 和 HMF 产率下降的原因是,在高温和 H_2SO_4 存在时,加快了 FF 和 HMF 的树脂化和缩聚等副反应的发生,生成腐殖质等副产物^[5,10-12]。同时,高温还导致 HMF 在 H_2SO_4 催化下进一步脱水生成乙酰丙酸等副产物。



1—有机相中 HMF 产率(O-HMF);2—水相中 HMF 产率(W-HMF);3—有机相中 FF 产率(O-FF);4—水相中 FF 产率(W-FF);5—总 HMF 产率(HMF);6—总 FF 产率(FF)

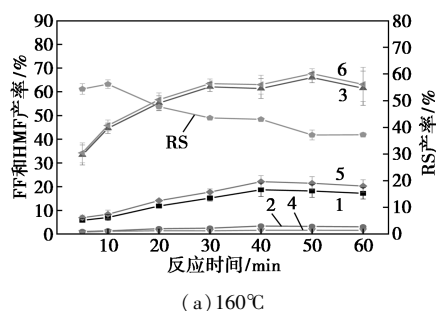
图 3 反应温度对 FF 和 HMF 产率和 RS 产率的影响

水相中 RS 产率随着温度的上升呈现先上升的趋势,在 150℃ 时达到最大值 65.83%,这是由于随着温度的增加竹粉中纤维素和半纤维素的水解速度加快造成的;当温度超过 150℃ 时,RS 产率呈现下降的趋势,此时有较多的 RS 同步转化成了 FF 和 HMF。

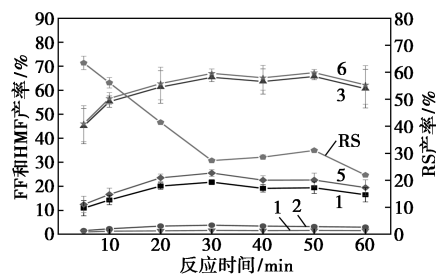
2.3 反应时间对 FF 和 HMF 产率的影响

反应时间对 FF 和 HMF 产率和 RS 产率的影响如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出,在 160℃ 时,FF 和 HMF 的总产率随反应时间的延长而增加,并在 50 min 时产率达到最高;随着时间的延长 FF 和 HMF 的总产率略有下降。由图 4(b) 中可以看出,在 180℃ 时,FF 和 HMF 的产率也随着时间的延长而增加,并在 30 min 时 FF 和 HMF 的总产率达到最高;随着时间的继续延长,FF 的产率在一定范围内波动,而 HMF 的产率持续下降至 19.45%。由图 4

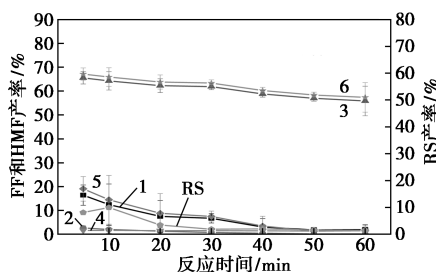
(c) 中可以看出,在 200℃ 温度下反应 5 min 后,FF 和 HMF 的总产率达到最大值,分别为 67.13% 和 19.06%,说明在高温和微波辐射同时作用下,竹粉中的部分纤维素和大部分半纤维素在很短时间内就能转化为 FF 和 HMF;随着反应时间延长至 60 min 时,FF 和 HMF 总产率分别下降至 57.35% 和 1.47%,此时有部分 FF 和 HMF 发生降解。



(a) 160℃



(b) 180℃



(c) 200℃

1—有机相中 HMF 产率(O-HMF);2—水相中 HMF 产率(W-HMF);3—有机相中 FF 产率(O-FF);4—水相中 FF 产率(W-FF);5—总 HMF 产率(HMF);6—总 FF 产率(FF)

图 4 反应时间对 FF 和 HMF 产率和 RS 产率的影响

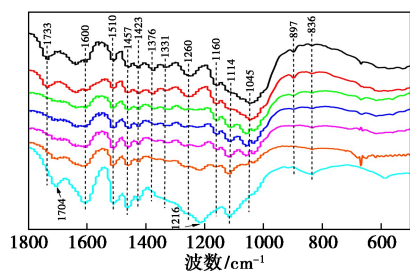
通过对比 160、180℃ 和 200℃ 时 FF 和 HMF 的产率发现,随着反应时间的延长和反应温度的升高,FF 和 HMF 的产率都会下降,原因是反应达到了平衡后随着反应时间的延长和温度的升高加剧了副反应的发生^[13]。

从图 4 还可发现,当反应时间只有 5 min 时,在 160℃ 和 180℃ 下 RS 产率分别达到 54.38% 和 63.44%,180℃ 比 160℃ 的 RS 产率高,进一步说明

高温有利于竹粉中纤维素和半纤维素的快速水解;而在 200℃ 时还原糖产率却较低(8.10%),原因是在更高温度下竹粉能迅速水解生成 RS,且在 1.0% H_2SO_4 催化下迅速转化为 FF 和 HMF,最终造成在 5 min 时反应体系中有较低的 RS 产率和较高的 FF 和 HMF 产率^[14]。

2.4 竹粉和竹粉残渣的 FT-IR 分析

反应前后竹粉的 FT-IR 谱如图 5 所示。由图 5 中可以看出,1 733 cm^{-1} 是半纤维素中酯键 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动^[15];1 704 cm^{-1} 处是脂肪羧酸中羧基的特征峰;1 600、1 510 cm^{-1} 和 1 457 cm^{-1} 处是木素中芳香环骨架振动特征峰^[16];1 423 cm^{-1} 处是木素中 HCH 和 $-\text{OCH}$ 的面内弯曲振动特征峰;1 376 cm^{-1} 处是纤维素和半纤维素中 $\text{C}-\text{H}$ 的变形振动特征峰;1 331、1 216 cm^{-1} 和 1 114 cm^{-1} 处是木素中紫丁香基(S)结构单元的特征峰^[16];1 260 cm^{-1} 处是木素中愈创木基(G)结构单元的特征峰^[16];1 160 cm^{-1} 处是纤维素和半纤维素中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 或 $\text{C}-\text{C}$ 的伸缩振动特征峰^[17];1 045 cm^{-1} 处是纤维素和半纤维素中 $\text{C}-\text{O}$ 或 $\text{C}-\text{OH}$ 的伸缩振动特征峰^[18];897 cm^{-1} 处是半纤维素中 $\beta-(1\rightarrow4)$ -糖苷键的伸缩振动特征峰^[18-19];836 cm^{-1} 处是苯环中 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动特征峰。



1—RB;2—PB;3—160-5;4—160-30;5—160-60;
6—180-60;7—200-60

图 5 竹粉和竹粉残渣的 FT-IR 谱

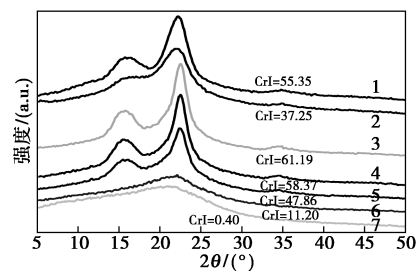
RB 和 PB 的 FT-IR 谱相似,表明预处理前后竹粉中官能团基本没有发生改变。PB 在 H_2SO_4 催化水解后剩余残渣的 FT-IR 谱中,在 1 733 cm^{-1} 处的特征峰强度随着反应时间的延长和反应温度的升高逐渐减弱直至基本消失,这是由于随着竹粉中半纤维素的降解,半纤维素上的乙酰基也大量脱落或者酯键发生水解而消失。PB 在 160、180℃ 和 200℃ 降解 60 min 后的残渣中于 1 704 cm^{-1} 处出现了脂肪羧基的特征峰,且随着温度升高此峰的强度增强,说明在长时间高温、 H_2SO_4 和微波共同作用下,竹粉中有

大量新的羧酸出现,这是由于木素发生了氧化或竹粉中纤维素与木素之间的酯键链接水解断裂而产生羧基。

在 1 376、1 160、1 046 cm^{-1} 和 897 cm^{-1} 处的纤维素和半纤维素的特征峰强度随着反应时间的延长和反应温度的升高而逐渐变弱直至消失,表明纤维素和半纤维素质量分数逐渐减少。1 600、1 510、1 457、1 423 cm^{-1} 和 836 cm^{-1} 处的木素的特征峰强度随反应时间的延长和反应温度的升高而增强,说明竹粉残渣中木素相对质量分数升高。同时,在 1 216 cm^{-1} 和 1 114 cm^{-1} 处紫丁香基的特征峰增强,而在 1 260 cm^{-1} 处愈创木基的特征峰减弱,说明竹粉残渣中木质素主要是以紫丁香基单元结构为主。总之,通过延长微波辐射时间和升高反应温度可以有效地降解竹粉中的半纤维素和纤维素。

2.5 竹粉和竹粉残渣的 XRD 分析

RB、PB 和被 H_2SO_4 降解后 PB 残渣的 XRD 谱如图 6 所示。由图 6 中谱线 1 可以看出,2 θ 为 18.55° 和 22.30° 处有 2 个明显的衍射峰,分别是纤维素 I_α (三斜晶系)和纤维素 I_β (单斜晶系)^[20],结晶指数(CrI)为 55.35。由图 6 中谱线 2 可以看出,在 2 θ 为 18.55° 和 22.30° 处仍有衍射峰,但在 2 θ = 18.55° 处的衍射峰强度明显减弱,CrI 值下降到 37.25,说明 BmimAc 有效地降低了竹粉中纤维素的结晶度。



1—RB;2—PB;3—160-5;4—160-30;5—160-60;
6—180-60;7—200-60

图 6 竹粉和竹粉残渣的 XRD 谱

PB 于 160℃ 反应 5 min 后,CrI 值上升至 61.19,这是由于竹粉中无定形半纤维素和纤维素被降解,相对增加了结晶纤维素的质量分数,从而整体上造成竹粉残渣的结晶度上升^[21-22]。在 160℃ 下随着反应时间分别延长至 30 min 和 60 min,CrI 值分别下降到 58.37 和 47.86,这是由于随着反应时间的延长,纤维素的部分结晶结构被破坏,从而导致 CrI 值下降。反应时间越长,纤维素的结晶结构被

破坏得越严重,纤维素降解程度越高,该结果与图 4 (a) 中 HMF 产率的变化趋势一致。当反应时间维持在 60 min, 而反应温度从 160℃ 升高到 180℃ 时, PB 残渣的 *CrI* 值迅速下降至 11.20, 只出现 II 型纤维素的 XRD 特征衍射峰, 说明此时纤维素的结晶结构完全被破坏; 当温度升高到 200℃ 后 *CrI* 值甚至下降至 0.40, 此时的残渣中几乎没有纤维素的存在。

2.6 竹粉和竹粉残渣的 Py-GC/MS 分析

半纤维素是具有短侧链的无定形杂多糖, 裂解时主要产生乙酸、糠醛和羟基丙酮等^[23]; 纤维素是由吡喃葡萄糖单元通过 β -(1 \rightarrow 4)-糖苷键连接而成的线性葡聚糖, 纤维素的裂解会产生各种轻醛、呋喃、酯、酮、左旋葡聚糖等; 木素是由苯基丙烷单元组成的具有复杂三维结构的高聚物, 木素热解时醚键和碳-碳键等断裂, 并产生酚类和醛类等物质^[24]。为了进一步了解反应后 PB 残渣的化学成分, 进行了 Py-GC/MS 实验, 结果如表 1 所示。

表 1 竹粉和竹粉残渣的 Py-GC/MS 分析结果

热解产物	相对质量分数/%						
	RB	PB	160-5	160-30	160-60	180-60	200-60
呋喃类	19.24	18.47	20.60	15.06	18.87	10.02	4.05
酯类	0.69	7.79	4.33	2.94	2.89	3.98	3.28
酮类	16.55	21.20	16.21	15.98	15.11	7.98	9.49
醛类	4.32	3.86	1.60	2.07	1.06	2.00	2.41
酸类	0.73	1.58	2.27	2.18	0.12	0.55	0.28
糖类	13.54	2.85	1.62	0.87	1.01	0.45	0.36
苯酚类	43.25	41.66	52.92	60.75	59.97	73.88	79.36
其他	1.69	2.58	0.45	0.16	0.97	1.13	0.77

与 RB 相比, PB 的裂解产物中, 呋喃类、醛类和酸类裂解产物质量分数基本不变, 酯类和酮类质量分数则显著增大, 而糖类产物质量分数大幅度下降, 苯酚类质量分数只略微下降, 原因是 BmimAc 预处理时竹粉中结晶和无定型纤维素的比、木素与半纤维素之间的链接以及木素的结构在一定程度上发生了改变所致。

在 1.0% H₂SO₄ 催化水解后的 PB 残渣热裂解产物中, 随着催化水解反应时间的延长和温度的升高, 主要来自于纤维素和半纤维素裂解产物的总质量分数总体上呈现下降的趋势, 而主要来自于木素的裂解产物苯酚类的质量分数大幅度升高, 从 160℃、5 min 时的 52.92% 升高到 160℃、60 min 时的 59.97%, 甚至升高到 200℃、60 min 时的

79.36%。这是由于随着催化水解反应时间的延长和温度的升高, 竹粉中纤维素和半纤维素在酸的作用下逐渐水解和降解, 并进入反应相溶剂和萃取相溶剂中, 导致固体残渣中木素相对质量分数较高。QING 等^[24-25] 也发现经酸洗后的毛竹热解产物中酸、醛、呋喃等产物质量分数降低。

3 结论

(1) 在 H₂O-MIBK 双相体系中微波辅助 H₂SO₄ 催化毛竹粉一锅法制备 FF 和 HMF 的最佳反应条件为: H₂SO₄ 的质量分数为 1.0% (2 mL)、反应温度为 180℃、反应时间为 30 min, 此时, FF 和 HMF 的最高产率分别为 67.00% 和 25.52%。

(2) 在稀 H₂SO₄ 和微波共同作用下, 在 H₂O-MIBK 双相体系中毛竹半纤维素转化为 FF 的效率远高于纤维素转化为 HMF 的效率。

(3) 通过 FT-IR、XRD 和 Py-GC-MS 分析发现, 经稀 H₂SO₄ 催化降解后的毛竹粉残渣中木素质量分数随反应时间的延长和温度的升高而增大, 相反纤维素和半纤维素质量分数减少。

(4) 毛竹粉经 BmimAc 预处理后在一定程度上改变了竹粉的物化性质, 如纤维素的结晶度下降。

参考文献

- [1] Enslow K R, Bell A T. SnCl₄-catalyzed isomerization/dehydration of xylose and glucose to furanics in water [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2015, 5(5): 2839-2847.
- [2] 蒲红霞, 戴睿, 韩凯翔, 等. 生物质制备 5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 及其研究进展 [J]. *皮革科学与工程*, 2020, 30(1): 23-26.
- [3] Hu L, Wu Z, Xu J X, et al. Zeolite-promoted transformation of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 244: 137-144.
- [4] Hu X, Westerhof R J M, Dong D H, et al. Acid-catalyzed conversion of xylose in 20 solvents: insight into interactions of the solvents with xylose, furfural, and the acid catalyst [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(11): 2562-2575.
- [5] Xu W J, Zhang S P, Lu J J, et al. Furfural production from corncobs using thiourea as additive [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2017, 36(3): 690-695.
- [6] Zhang T W, Li W Z, Xu Z P, et al. Catalytic conversion of xylose and corn stalk into furfural over carbon solid acid catalyst in γ -valerolactone [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 209: 108-114.
- [7] 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: 35-51.
- [8] Dai L L, Wang Y P, Liu Y H, et al. Microwave-assisted pyrolysis of

- formic acid pretreated bamboo sawdust for bio-oil production [J]. *Environmental Research*, 2020, 182: 108988.
- [9] Sweygens N, Harrer J, Dewil R, *et al.* A microwave-assisted process for the in-situ production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural from lignocellulosic polysaccharides in a biphasic reaction system [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 187: 1014–1024.
- [10] Xu Z P, Li W Z, Du Z J, *et al.* Conversion of corn stalk into furfural using a novel heterogeneous strong acid catalyst in γ -valerolactone [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 198: 764–771.
- [11] Tsilomelekis G, Orella M J, Lin Z X, *et al.* Molecular structure, morphology and growth mechanisms and rates of 5-hydroxymethyl furfural (HMF) derived humins [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(7): 1983–1993.
- [12] Ordonsky D V V, Schaaf D J V, Schouten P D J C, *et al.* Fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over solid acid catalysts in a biphasic system [J]. *Chem Sus Chem*, 2012, 5(9): 1812–1819.
- [13] 刘超, 魏琳珊, 尹小燕, 等. γ -戊内酯/水复合溶剂体系中金属硫酸盐催化半纤维素定向转化制备糠醛 [J]. *林产化学与工业*, 2020, 40(1): 17–24.
- [14] 赵玮, 周瑾琨, 刘婷婷, 等. 响应面法优化高温液态水催化木糖制备糠醛的工艺 [J]. *食品科学*, 2016, 37(24): 40–46.
- [15] Cai Q, Fan Z S, Chen J B, *et al.* Dissolving process of bamboo powder analyzed by FT-IR spectroscopy [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2018, 1171: 639–643.
- [16] Xu Y H, Li X Y, Li M F, *et al.* Acetone fractionation of heterogeneous tetrahydrofurfuryl alcohol lignin to improve its homogeneity and functionality [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2021, 10: 632–642.
- [17] Hu L F, Peng H, Xia Q, *et al.* Effect of ionic liquid pretreatment on the physicochemical properties of hemicellulose from bamboo [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1210: 128067.
- [18] Xu J K, Sun Y C, Sun R C. Ionic liquid pretreatment of woody biomass to facilitate biorefinery; Structural elucidation of alkali-soluble hemicelluloses [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(4): 1035–1042.
- [19] Gupta S, Madan R N, Bansal M C. Chemical composition of *Pinus caribaea* hemicellulose [J]. *Tappi Journal*, 1987, 70(8): 113–114.
- [20] Wada M, Hori R, Kim U J, *et al.* X-ray diffraction study on the thermal expansion behavior of cellulose I β and its high-temperature phase [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95(8): 1330–1334.
- [21] Zheng A Q, Zhao Z L, Chang S, *et al.* Comparison of the effect of wet and dry torrefaction on chemical structure and pyrolysis behavior of corncobs [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 176: 15–22.
- [22] Xiao L P, Sun Z J, Shi Z J, *et al.* Impact of hot compressed water pretreatment on the structural changes of woody biomass for bioethanol production [J]. *BioResources*, 2011, 6(2): 1576–1598.
- [23] Wang S R, Ru B, Dai G X, *et al.* Pyrolysis mechanism study of minimally damaged hemicellulose polymers isolated from agricultural waste straw samples [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 190: 211–218.
- [24] Dong Q, Zhang S P, Zhang L, *et al.* Effects of four types of dilute acid washing on *moso* bamboo pyrolysis using Py-GC/MS [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 185: 62–69.
- [25] Wang H, Srinivasan R, Yu F, *et al.* Effect of acid, alkali, and steam explosion pretreatments on characteristics of bio-oil produced from pinewood [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(8): 3758–3764. ■
-
- (上接第 112 页)
- [18] Maderuelo-Solera R, López-Asensio R, Cecilia J A, *et al.* Catalytic transfer hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over calcined MgFe hydrotalcites [J]. *Applied Clay Science*, 2019, 183: 105351.
- [19] Dutta S, Yu I K M, Tsang D C W, *et al.* Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts; A critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 992–1006.
- [20] Liu M, Li S, Fan G, *et al.* Hierarchical flower-like bimetallic NiCu catalysts for catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate into γ -valerolactone [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(24): 10317–10327.
- [21] Gonzalez-Elipse A R, Munuera G, Espinos J P. XPS Intensities and binding energy shifts as metal dispersion parameters in Ni/SiO $_2$ catalysts [J]. *Surface and Interface Analysis*, 1990, 16: 375–379.
- [22] Jiang Z, Zhang W, Jin L, *et al.* Direct XPS evidence for charge transfer from a reduced rutile TiO $_2$ (110) surface to Au clusters [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(33): 12434–12439.
- [23] Yang Z, Huang Y B, Guo Q X, *et al.* RANEY (R) Ni catalyzed transfer hydrogenation of levulinate esters to gamma-valerolactone at room temperature [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(46): 5328–5330.
- [24] Cai B, Zhou X, Miao Y, *et al.* Enhanced catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone over a robust Cu-Ni bimetallic catalyst [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 5(2): 1322–1331.
- [25] Wang X, Rinaldi R. Exploiting H-transfer reactions with RANEY® Ni for upgrade of phenolic and aromatic biorefinery feeds under unusual, low-severity conditions [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(8): 8244–8826.
- [26] Van der Waal J C, Kunkeler P J, Tan K, *et al.* Zeolite titanium beta-A selective catalyst for the gas-phase Meerwein-Ponndorf-Verley, and Oppenauer reactions [J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 173(1): 74–83.
- [27] Shafaghat H, Lee I, Jae J, *et al.* Pd/C catalyzed transfer hydrogenation of pyrolysis oil using 2-propanol as hydrogen source [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 377: 119986. ■