

木质纤维素生物质降解产物的 化学转化研究进展

卫新来,汪志,阮仁祥,张颖

(中国科学技术大学安徽省生物质洁净能源重点实验室,安徽合肥230026)

摘要:生物质是唯一可以转化为气体、液体和固体燃料的可再生能源,其中的木质纤维素生物质因其具有储量丰富、价格低廉、生长速度快等优点,受到越来越多的关注。综述了近年来国内外利用化学方法转化木质纤维素生物质降解产物的研究进展,包括对木质纤维素生物质热解产物生物油的精制、由木质纤维素生物质水解产物转化获得高品位燃料和高附加值化学品等几个方面。

关键词:木质纤维素;催化转化;生物燃料,高附加值化学品

中图分类号:TQ352;TK6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)12-0026-06

Progress in chemical transformation of lignocellulosic biomass degradation products

WEI Xin-lai, WANG Zhi, RUAN Ren-xiang, ZHANG Ying

(Anhui Province Key Laboratory of Biomass Clean Energy, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Biomass is the only resource that could be converted into gas, liquid or solid fuels. Lignocellulosic biomass is much more concerned because of abundant reserves, lower cost and fast-growing. The progress of chemical conversion of lignocellulosic biomass degradation products is reviewed, including the upgrading of bio-oil, the production of high-quality fuels and valuable chemicals, and so on.

Key words: lignocelluloses; catalytic conversion; bio-fuels; high-valued chemicals

能源是各个国家经济社会发展的重要物质基础。随着经济社会的不断发展,煤、石油、天然气等化石能源不断地减少,而化石能源开发与利用所带来的环境污染和气候问题日益突出。能源危机和环境恶化正不断威胁着人类社会的可持续发展,因此迫切需要寻找一种来源丰富、可再生且利于环境改善和可持续发展的新能源^[1]。生物质能是绿色植物直接或间接地通过光合作用,把太阳能转化为化学能而储存在生物质内部的一种储量丰富、廉价易得、环境友好的可再生能源^[2]。生物质可以转化为气体、液体和固体燃料,其消耗总量仅次于煤、石油和天然气,是世界第四大消耗能源^[3-5],因而生物质能源的开发与利用受到了社会各界的广泛关注。

1 转化过程

本文中主要讨论木质纤维素生物质热解或水解产物的化学转化。木质纤维素生物质主要是指甘蔗渣、秸秆、枯草、木屑等不可食用的生物质,是数量最多、价格最低、生长速度最快的生物质,主要是由纤维素、半纤维素和木质素构成^[4],其结构如图1所示。

常见的木质纤维素生物质热化学转化技术主要

有气化、热解、液化等^[3-4,6],其具体过程如图2所示。生物质气化是生物质合理利用的重要途径之一,其基本过程是将生物质在气化炉中干燥、裂解,从而得到含有CO、H₂、CH₄的混合气体,这些混合气体可以分离后直接使用或进一步通过化学反应合成甲醇、烷烃、烯烃等燃料和化学品。生物质气化技术的一些新的发展概况已有相关综述^[7-8],在本文中不再赘述。

木质纤维素生物质经热解转化可以获得生物油,但由于生物油成分复杂、品质较差,不能直接作为汽车燃料使用,因而必须通过加氢脱氧、催化裂解和乳化等手段提升生物油的品质。但由于传统的生物油精制工艺比较复杂,设备与生产成本较高,因而要寻求新的、高效的生物油精制方法。

木质纤维素生物质经水解等处理过程可获得纤维素、半纤维素和木质素,这些物质经过催化转化可以获得高品位燃料和高附加值的化学品^[9-10]。

本文中对近年来出现的一些通过化学手段开发利用木质纤维素生物质的新方法和新路线作了较为简单的综述,主要对木质纤维素生物质热解产物生物油的精制,由木质纤维素生物质水解产物转化获得高品位燃料和高附加值化学品等几个方面做了重点介绍。

收稿日期:2010-08-20

基金项目:国家“973”重点基础研究发展计划(2007CB210205);中国科学院知识创新计划(KGCX2-YW-3306);高等学校博士学科点专项科研基金(200803581021)

作者简介:卫新来(1983-),男,硕士生;张颖(1977-),女,副教授,硕士生导师,主要从事能源化工方面的研究,通讯联系人,zhzhying@ustc.edu.cn。

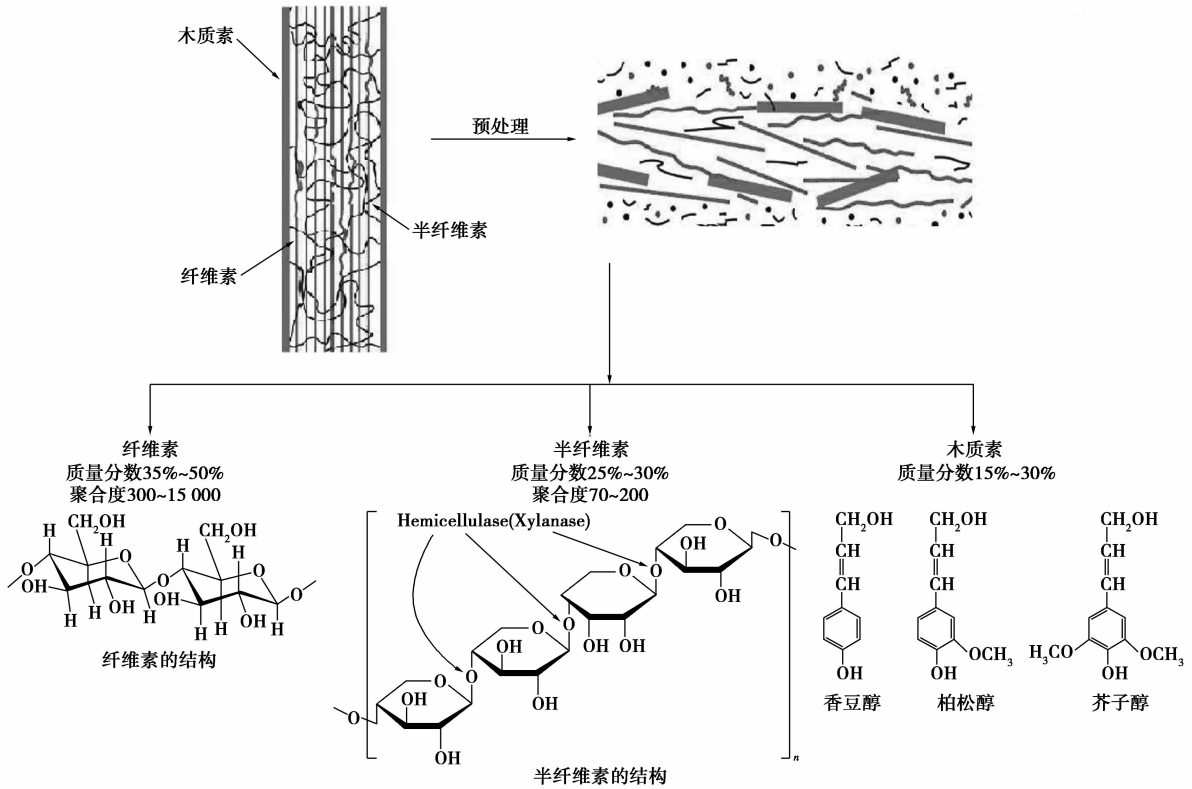


图 1 木质纤维素生物质的基本结构^[2,4]

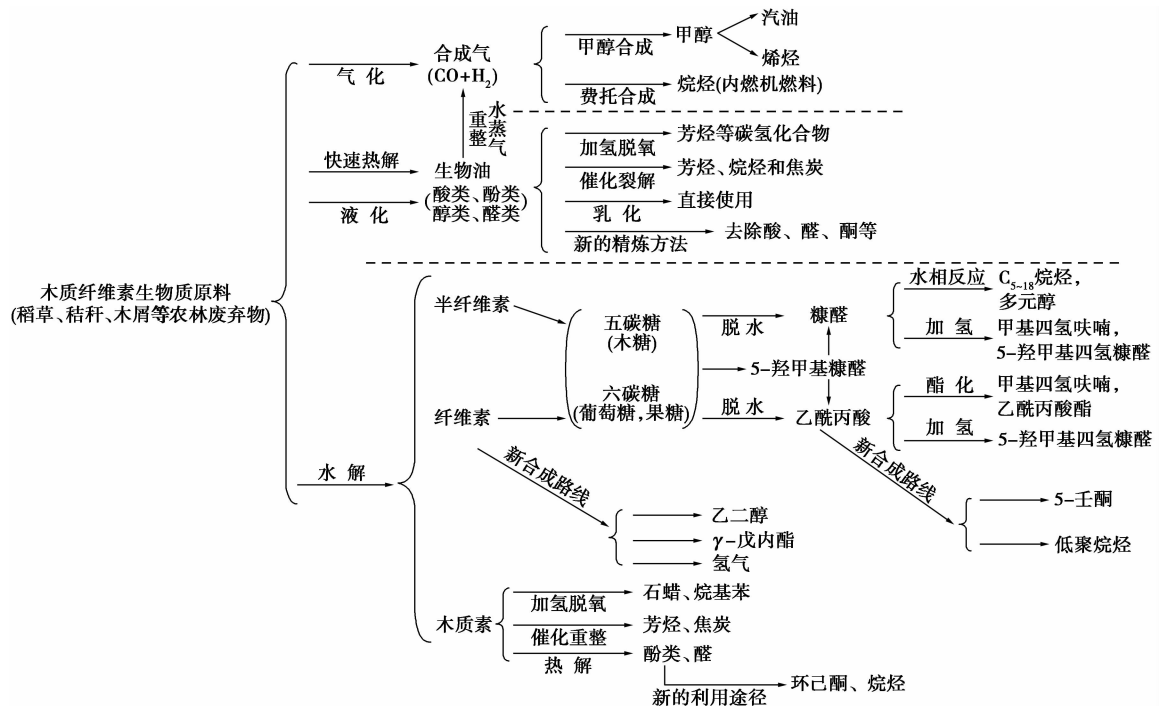


图 2 木质纤维素生物质转化利用路线^[6]

2 生物油的精制

通过生物质热解获得的生物油成分十分复杂,几乎包含了醛、酮、羧酸等所有种类的含氧有机化合物以及大量的水分和木质素低聚物等^[4]。因而,生

物油热值低,腐蚀性强,点火难度大,不能够直接用作车用燃料,必须经过精制提高油的品质。前期生物油精制的核心是除去生物油中的氧,提高氢/碳比,使其具有足够的挥发性和较高的热值,但该过程消耗大量氢,成本很高,难以工业化应用^[11]。近年

来生物油精制朝着将生物油中的不稳定、具有腐蚀性的组分转化为稳定且易燃的含氧有机物的方向发展,尽量保持在较低的能耗和物耗的前提下进行生物油精制,提升生物油的品质。

国内外学者提出了很多新的生物油精制方法以去除生物油中的不稳定的有机化合物,提高生物油的燃烧性能^[12]。Deng 等^[13]在 SiO₂ 载体上负载不同种类的弱碱作为催化剂,通过脱羧反应除去模型反应中的有机酸。结果表明可以将大部分乙酸转化为丙酮;水与苯酚的存在对乙酸的脱羧反应影响很小,而呋喃类物质对该反应则有很强的抑制作用,因而若通过此方法除去生物油中的有机酸,应该先尽量降低或除去呋喃类物质。另外, Tang 等^[14]使用双功能杂化介孔催化剂 Pt/SBA15-PrSO₃H,在乙酸和乙醛配制的模型反应体系中进行一步氢化酯化反应,模拟生物油精制过程。实验表明在氢气条件下,使用 Pt/SBA15-PrSO₃H 作催化剂可有效地将乙酸和乙醛转化为乙酸乙酯,从而达到除去生物油中酸类和醛类的目的;该双功能催化剂相对于 SBA15-PrSO₃H 具有较高的酯化活性,由于 Pt 金属纳米粒子拥有较强的酸性位,因而可以提升氢化酯化的效果,在以后的生物油精制过程中应该有较好的应用前景。Xiong 等^[15]在酸性的离子液体中进行有机酸与乙醇的酯化反应,探索除去生物油中有机酸的新方法。在模拟生物油体系中,反应后产物出现油水相分层,使得精制后的油易于分离;经检测油的收率可以达到 49%,油相 pH 由原来 2.9 提高到 5.1,水分质量分数由 29.8% 降低到 8.2%,有机酸几乎完全被转化为酯类。之后,他们用这种方法精制稻壳快速裂解生物油,取得了较好的效果,反应后生物油中的有机酸含量大幅降低。

超临界乙醇由于其良好的流动性和传递性,常作为有效的反应介质进行质量和热量的传递,在生物油精制过程中,超临界状态下的乙醇可以增加催化剂与反应物在单位时间内的接触面积,从而提高反应速度、缩短反应时间,其中乙醇既是反应介质又是反应物。Peng 等^[16]在超临界乙醇条件下,使用酸性 HZSM-5 催化剂精制稻壳快速裂解生物油,结果发现该过程可以有效地将生物油中的酸类化合物转化为各种酯类;若增加 HZSM-5 催化剂的酸性可以提高催化裂解生物油重组分的能力。Tang 等^[11,17]在超临界乙醇条件下,使用 Pd/SO₄²⁻/ZrO₂/SBA-15 等多功能催化剂进行一步加氢、酯化、裂解精制生物油。通过 GC-MS 分析表明精制后的生物

油中的酸、醛和酮都明显减少并且乙醛几乎完全被去除;经 TGA/DTA 分析表明,通过精制,生物油中的大分子化合物被裂解,挥发性物质有所增加;并且油的 pH 和热值都明显提高,黏度和密度有所下降,油的品质有很大提高。

最近 Crossley 等^[18]提出一种新的生物油精制方法,使用碳纳米管与无机氧化物杂化的纳米材料负载 Pd 作为催化剂,在油水乳液的液-液界面处发生催化反应精炼生物油。由于杂化的纳米材料的密度介于油水之间,可以悬浮在油相与水相之间进行催化反应。他们使用不同的模型反应实现了在两相界面处加氢脱氧和缩合反应,模型反应后油水两相明显分层,易于分离提纯,得到了较好的精制效果,但该技术仅限于模型反应中,在实际的生物油精制中可能达不到预想的效果。

在生物油精制方面虽然出现了较多的新方法,并且取得了较好的除酸、除醛效果,也在一定程度上提高了生物油的品质,但并没有从根本上解决生物油品质差、热值低以及精制成本较高等问题,距离其实现工业化生产尚需一定的时间。

3 生产高品位燃料

基于低碳经济与可持续发展战略的需要,由木质纤维素生物质生产高品位燃料将成为生物质能源开发与利用的又一新平台。近年来各国学者在这方面开展了一系列的研究工作,特别是以 Dumesic 团队^[19-21]为代表,在研究由生物质如何获得高品位燃料方面做了巨大贡献。他们发现糖和多元醇等碳水化合物在一定反应条件下,经脱水、羟醛缩合、脱氧等过程,可以有效地转化为各种烷烃类物质。他们首先将果糖、葡萄糖等六碳糖经酸催化脱水获得呋喃衍生物(如羟甲基糠醛 HMF),再经羟醛缩合获得酮类,氢化脱水后可获得 C₉₋₁₅ 烷烃,这些烷烃可以被用作汽车燃料来使用。例如葡萄糖和山梨醇水溶液在 500 K 时,经 Pt-Re 催化转化可以获得 C₃₋₆ 的单官能团有机化合物,如醇、酮、羧酸及杂环化合物等^[22]。但这些化合物的碳链较短、分子质量较低,不适合作为汽车燃料使用,需要通过酮化、羟醛缩合和催化氢化获得 C₇₋₁₂ 的直链或支链酮类,再通过催化加氢、脱水进一步转化为可以用于汽车燃料的烷烃^[23]。使用 Pd/CeZrO_x 催化单官能团化合物 2-己酮,通过羟醛缩合及氢化反应过程,从而获得有较长碳链的 C₁₂ 酮类^[24],这些酮类可以经加氢脱水反应转化为适合作为汽车燃料的烷烃;并

且这一转化过程适用于将 C₃₋₆ 的醇、酮、羧酸等的单官能团有机化合物转化为拥有较长碳链的燃料级烷烃^[25-26]。

乙酰丙酸(LA)可由纤维素和半纤维素经酸水解和脱水过程获得^[27],其来源丰富,是一种价格低廉、用途众多的平台化合物^[28],可以合成一系列具有巨大市场潜力的燃料和化学品。Mehdi等^[29]在选择性地脱除纤维素中的水获得了含乙酰丙酸(LA)与甲酸的混合溶液,在8.38 MPa氢气氛围下、用Ru/C催化分离后的LA,获得37%的γ-戊内酯(GVL),如图3所示。Deng等^[30]则使用RuCl₃/PPh₃/吡啶作催化剂,利用甲酸反应过程中可以自发产氢,从而实现了原位催化LA获得GVL,避免了LA的分离步骤和氢气的消耗。当以LA为原料时,GVL的最大收率可达95%,而且催化剂可以多次重复利用;当使用葡萄糖作原料时,GVL的总收率可以达到48%,因而是从生物质获得GVL的有效途径之一。GVL既是高效的燃料,又是高附加值的化学品。

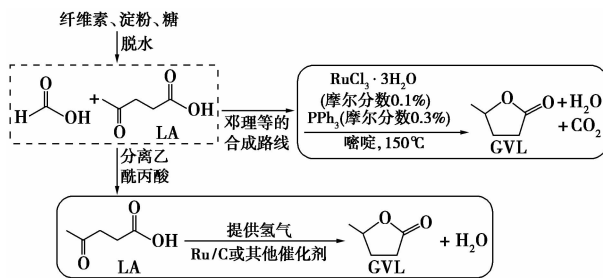


图3 纤维素转化获得γ-戊内酯的不同路线^[30]

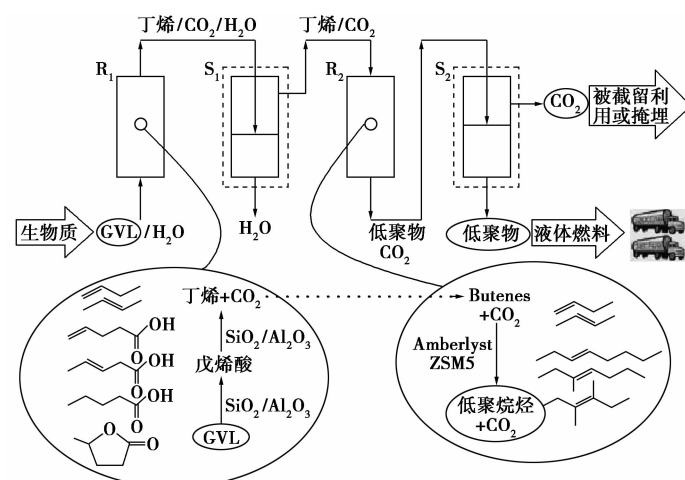


图4 Dumesic等转化γ-戊内酯获得烷烃燃料的过程^[31]

Dumesic等利用GVL作为原料进一步合成高品位燃料^[31],经多步综合催化,在无需额外加氢的条件下将GVL转化为长链烷烃。如图4所示,第一阶段在3.6 MPa的高压下以SiO₂/Al₂O₃为催化剂,从GVL上脱除二氧化碳生成丁烯;经分离除水分后,再以HZSM-5和Amberlyst-70为催化剂将丁烯聚合生成分子质量较大且可以用作汽车燃料的长链烷烃。过程中所产生的二氧化碳可以单独收集,掩埋于地下或以其他形式利用,可以减少温室气体的排放。

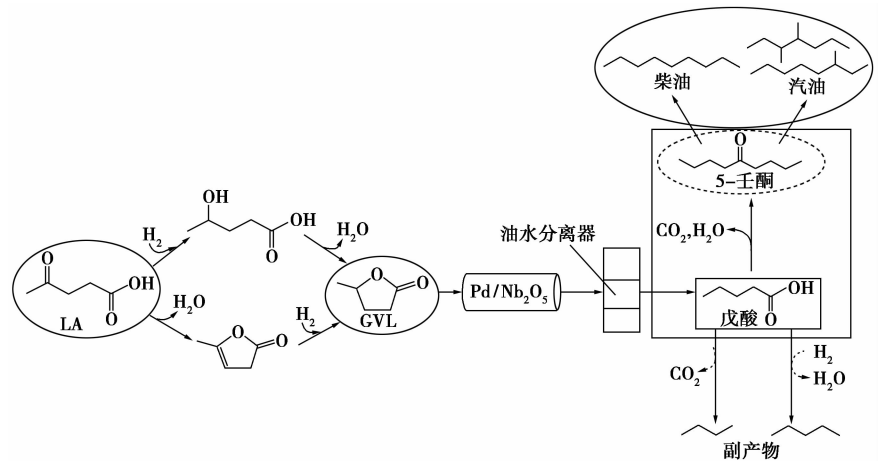


图5 乙酰丙酸催化转化获得5-壬酮^[32]

Kunke等^[22]报道了一种利用LA合成化合物的新路线,即先将这些结构特殊的化合物部分脱氧转化为低活性的中间体,然后再利用中间体制取所需要的各种产物。例如,将LA转化为5-壬酮^[32],过程如图5所示,LA通过脱水、加氢过程脱除分子上部分氧转化为中间体GVL,再经过C-C偶联和油水分离过程得到戊酸,戊酸进一步脱羧、脱水得到5-壬酮,戊酸和5-壬酮可以作为化工原料或进一步精制得到烃类燃料。乳酸(2-羟基丙酸)也可以通过类似途径转化为烃类燃料^[33-34],实验表明在反应器中,稀乳酸经Pt(0.1%)/Nb₂O₅催化得到丙酸和1,2-丙二醇等中间体,再经过C-C偶联反应将此中间体转化为C₄₋₇的酮类化合物,这些酮类化合物可以直接被利用或者进一步精制得到烃类燃料。

4 制备高附加值的化学品

木质纤维素生物质不但可以转化为高品位的燃料,也可以通过各种化学手段将木质纤维素生物质大分子经降解或分解过程可以得到小分子化合物,这些小分子化合物经纯化后可直接作

为化学品,或对其进行催化重整得到具有工业意义的化学品。近年来,各国学者在通过化学手段转化木质纤维素获得化学品方面取得了一定的研究成果。

Holm 等^[35]使用非均相沸石催化剂将糖转变为乳酸衍生物。使用路易斯酸沸石催化剂(例如 Sn-Beta 催化剂)在 160℃ 时,可以将溶解于甲醇溶液中的单糖或二糖转化为乳酸甲酯等化合物。当以蔗糖作为底物时,乳酸甲酯的产率可以达到 68%,且催化剂易于回收,可以多次重复使用。用 Sn-Beta 沸石催化转化果糖时,提高反应温度可以提高乳酸甲酯的产率。其提出果糖转化为乳酸甲酯的可能路径为:首先果糖通过逆羟醛缩合形成丙糖(甘油醛和二羟基丙酮),再通过脱水、添加甲醇和 1,2-氢阴离子迁移等过程转化为热稳定性较好的乳酸甲酯。并且在反应过程中,他们通过高效液相色谱检测到少量的未转化的丙糖,这说明该反应路径的确存在,并且因丙糖在相对较低温度下即可以转化为乳酸甲酯,而果糖逆羟醛缩合过程则需要较高温度,所以该过程果糖逆羟醛缩合是关键步骤。

Fukuoka 等^[36]使用 Pt/ γ -Al₂O₃ 作催化剂(如图 6 中路线一),将纤维素转化为糖醇,收率可达 31%;Luo 等^[37]在此基础上做了进一步的改进(如图 6 中路线二),用 Ru/C 作催化剂使糖醇的收率增加到 39.3%,纤维素转化率为 85.5%。Ji 等^[38]在 518 K、6 MPa H₂ 的液相体系中,用 Ni-W₂C/AC 取代贵金属作催化剂(如图 6 中路线三),将纤维素选择性地转化为乙二醇,且纤维素转化率 100%,乙二醇的收率可达 61.0%。在相同条件下^[39],使用双金属催化剂 Ni₅-W25/SBA-15,乙二醇的收率可以提高到 75.4%。

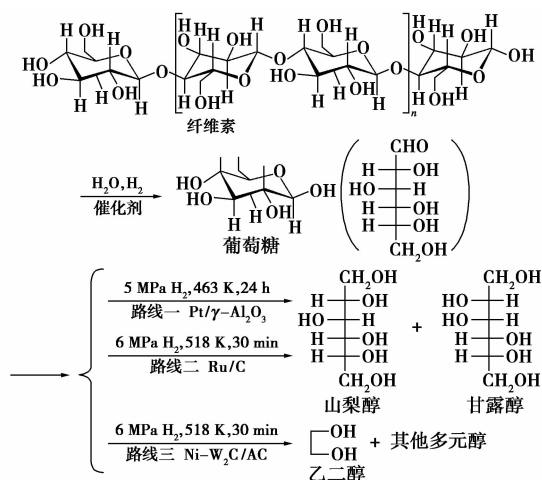


图 6 转化纤维素获得糖醇的合成路线^[36-38]

另 1 个具有很大吸引力的纤维素利用路线是将其直接转化为氢气,作为工业原料应用于化工生产。Wen 等^[40]使用 Pt/C 催化剂通过水相重整实现了直接将纤维素催化转化为氢气,在使用滤纸作原料时,氢气的收率可以达到 20.3 mmol/g,远高于传统生物质水相重整氢气的收率(0.96 mmol/g),并揭示了纤维素转化为氢气主要过程:纤维素慢速水解为葡萄糖,葡萄糖快速重整产生氢气,其中第 1 个过程是决定速度的关键步骤。

5 木质素降解酚类的利用

木质素是一种复杂的酚类聚合物,热解后的主要产物是酚类,如果能够利用这些酚类化合物合成新的化学品,这将为木质素的充分利用创造广阔的前景。近年来不断有学者提出木质素利用的新方法,为进一步拓展木质纤维素的利用途径和全面开发生物质资源作出巨大贡献。环己酮是一种重要的化工原料,是制造尼龙、己内酰胺和己二酸的主要中间体,也是重要的工业溶剂。苯酚催化加氢是制备环己酮的重要途径之一,但由于一般催化剂在温和的反应条件下活性较低,且环己酮容易进一步加氢生成环己醇等副产物(如图 7 中的 A 过程)。因而,如何高效制备生产环己酮一直是一个具有挑战性的课题。中国科学院化学研究所的研究人员^[41]发现路易斯酸与负载型钯催化剂混合对苯酚加氢反应有良好的协同作用,并在研究基础上提出了协同作用机理:路易斯酸虽然本身不能催化苯酚加氢生成环己酮,但其可以大幅度提高钯的催化效率,同时可以有效地抑制产物环己酮被进一步加氢生成环己醇(如图 7 中的 B 过程)。因此,在温和条件下路易斯酸-钯体系可以高效地将苯酚转化为环己酮,苯酚转化率和环己酮的选择率几乎同时达到 100%。不但将反应物全部转化为产物,而且简化了后续的分选过程。该路线过程清洁、产物易分离、反应效率高,可以用于转化由木质素获得的酚类物质。

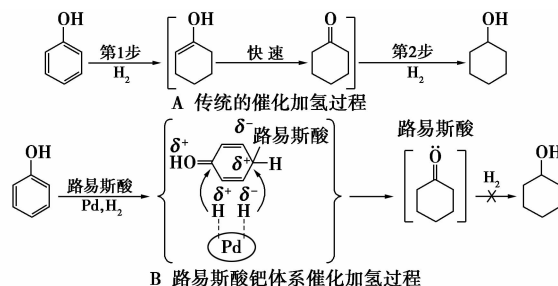


图 7 环己酮的合成路线^[41]

6 总结

生物油成分十分复杂,性质不稳定,现有手段对其精制改性,虽然取得了一定的效果,但并没有解决生物油精制成本较高等问题,距离其工业化应用还有一段时间。可以提升生物油的品质,降低其生产成本,以满足将生物油作为汽车燃料来使用的要求。以木质纤维素生物质及其衍生物为原料直接合成高品位燃料和高附加值的化学品,较之前普遍采用的气化、液化和热解等生物质热化学转化技术,在能量利用、资源优化和环境友好等方面具有明显的优势,是未来生物质利用的重要发展方向。木质纤维素生物质资源非常丰富,目前对木质纤维素生物质的利用还处于发展阶段,所以应该大力发展木质纤维素生物质的转化和应用技术。

参考文献

- [1] 朱锡锋. 生物质热解原理与技术[M]. 合肥:中国科学技术大学出版社,2004:19-21.
- [2] Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, *et al.* The path forward for biofuels and biomaterials [J]. *Science*, 2006, 311 (5760): 484-489.
- [3] Mohan D, Pittman C U, Steele P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review [J]. *Energ Fuel*, 2006, 20(3): 848-889.
- [4] Huber G W, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering [J]. *Chem Rev*, 2006, 106(9): 4044-4098.
- [5] Huber G W, Dumesic J A. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery [J]. *Catalysis Today*, 2006, 111(1/2): 119-132.
- [6] Lin Y C, George W H. The critical role of heterogeneous catalysis in lignocellulosic biomass conversion [J]. 2009, 2(1): 68-80.
- [7] 王建楠, 胡志超, 彭宝良, 等. 我国生物质气化技术概况与发展 [J]. *农机化研究*, 2010, 32(1): 198-205.
- [8] Kumar A, Jones D D, Hanna M A. Thermochemical biomass gasification: A review of the current status of the technology [J]. *Energies*, 2009, 2(3): 556-581.
- [9] Corma A, Huber G W, Sauvanauda L, *et al.* Biomass to chemicals: Catalytic conversion of glycerol/water mixtures into acrolein, reaction network [J]. *J Catal*, 2008, 257(1): 163-171.
- [10] Huber G W, Dale B E. Grassoline at the pump [J]. *Scientific American*, 2009, 301(1): 52-56.
- [11] 郑小明, 楼辉. 生物质热解油品催化提升的思考和初步进展 [J]. *催化学报*, 30(8): 765-769.
- [12] Tang Z, Lu Q, Zhang Y, *et al.* One step bio-oil upgrading through hydrotreatment, esterification, and cracking [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(15): 6923-6929.
- [13] Deng L, Fu Y, Guo Q X. Upgraded acidic components of bio-oil through catalytic ketonic condensation [J]. *Energ Fuel*, 2009, 23(1): 564-568.
- [14] Tang Y, Miao S, Shanks B H, *et al.* Bifunctional mesoporous organic-inorganic hybrid silica for combined one-step hydrogenation/esterification [J]. *Applied Catalysis A: General*, 375(2): 310-317.
- [15] Xiong W M, Zhu M Z, Deng L, *et al.* Esterification of organic acid in bio-oil using acidic ionic liquid catalysts [J]. *Energ Fuel*, 2009, 23(4): 2278-2283.
- [16] Peng J, Chen P, Lou H, *et al.* Catalytic upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub- and super-critical ethanol [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(13): 3415-3418.
- [17] Tang Z, Zhang Y, Guo Q X. Catalytic hydrocracking of pyrolytic lignin to liquid fuel in supercritical ethanol [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(5): 2040-2046.
- [18] Crossley S, Faria J, Shen M, *et al.* Solid nanoparticles that catalyze biofuel upgrade reactions at the water/oil interface [J]. *Science*, 327(5961): 68-72.
- [19] Huber G W, Chheda J N, Barrett C J, *et al.* Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates [J]. *Science*, 2005, 308(5727): 1446-1450.
- [20] Huber G W, Shabaker J W, Dumesic J A. Raney Ni-Sn catalyst for H₂ production from biomass-derived hydrocarbons [J]. *Science*, 2003, 300(5628): 2075-2077.
- [21] Roman-Leshkov Y, Barrett C J, Liu Z Y, *et al.* Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates [J]. *Nature*, 2007, 447(7147): 982-985.
- [22] Kunkes E L, Simonetti D A, West R M, *et al.* Catalytic conversion of biomass to monofunctional hydrocarbons and targeted liquid-fuel classes [J]. *Science*, 2008, 322(5900): 417-421.
- [23] West R M, Liu Z Y, Peter M, *et al.* Liquid alkanes with targeted molecular weights from biomass-derived carbohydrates [J]. *ChemSuschem*, 2008, 1(5): 417-424.
- [24] Kunkes E L, Gurbuz E I, Dumesic J A. Vapour-phase C—C coupling reactions of biomass-derived oxygenates over Pd/CeZrO_x catalysts [J]. *J Catal*, 2009, 266(2): 236-249.
- [25] Gartner C A, Serrano-Ruiz J C, Braden D J, *et al.* Catalytic upgrading of bio-oils by ketonization [J]. *ChemSuschem*, 2009, 2(12): 1121-1124.
- [26] Gaertner C A, Serrano-Ruiz J C, Braden D J, *et al.* Catalytic coupling of carboxylic acids by ketonization as a processing step in biomass conversion [J]. *J Catal*, 2009, 266(1): 71-78.
- [27] 林鹿. 生物质基乙酰丙酸化学与技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2009: 23-27.
- [28] Werpy T, Petersen G, Aden A, *et al.* Top value added chemicals from biomass: Volume 1-Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas [M]. Oak Ridge: U. S. Department of Energy, 2004.
- [29] Mehdi H, Fabos V, Tuba R, *et al.* Integration of homogeneous and heterogeneous catalytic processes for a multi-step conversion of biomass: From sucrose to levulinic acid, gamma-valerolactone, 1, 4-pentanediol, 2-methyl-tetrahydrofuran, and alkanes [J]. *Top Catal*, 2008, 48(1/2/3/4): 49-54.

其次是乙醇的加入量,而醇沉时间的影响力略小一些。

1.2 酸、碱提取法

在稀酸或稀碱作用下,植物或菌类的细胞、细胞壁被充分溶胀以致破裂,使其中游离的多糖增加,更易溶解在稀酸或碱水溶液中,利用这一特性可提高此类多糖的提取率。但这类方法仅适合特定类型的多糖,并且要严格控制 pH,使用起来有很大的局限性。

碱提取法适合提取含有糠醛酸的多糖,例如灵芝多糖、松茸多糖等,提取的多糖具有一定的生物活性,提取率高于水提醇沉法。如丁重阳等^[15]用碱提法提取姬松茸胞内多糖,研究表明当 NaOH 浓度 1.03 mol/L,温度 60.9℃,时间 4.63 h,提取率可达 273.49 mg/g,远高于水提醇沉法。采用碱提法不但提高了提取率,而且还具有节省时间、减少原材料消耗等优点,但其过滤提纯困难。为防止碱提时多糖水解,通常要加入硼氢化钠或硼氢化钾,也可以采用通入氮气的方法加以保护。传统的碱提法是在样品中加入一定浓度的碱液,浸提,然后调整 pH 到中性,取清液浓缩,然后加醇沉淀出多糖。常用的碱液有 NaOH、KOH、Ca(OH)₂、Na₂CO₃ 等。

碱提法对多糖提取率影响的因素主要是碱浓度、碱提时间、提取温度等。如王志刚等^[16]从木耳渣中提取多糖的工艺条件为:碱浓度 0.75 mol/L,碱提时间 150 min,提取温度 85℃,料液比 1:50。廖丽娟等^[17]研究了 Na₂CO₃、NaCl、NaOH 等溶液对提取松茸多糖的影响,发现碱性较强的溶液提取率较高。李波等^[18]研究了 NaOH 溶液对鸡腿菇菌柄多糖提

取的影响,也发现随 NaOH 浓度的增加,多糖提取率逐渐增加,超过 4% 后,增加不明显,这说明碱性过大可能破坏多糖结构;另外碱提时间超过 2 h、碱提温度超过 80℃ 都会破坏多糖的结构。

用酸提取法仅适合提取酸溶性多糖,有时对植物多糖的提取更为有效。在酸性条件下会引起多糖中糖苷键的断裂,破坏多糖的结构,所以该方法较少采用。酸提取法是在一定温度下用酸浸泡样品,然后调整 pH 到中性,再用醇沉得到多糖。优点是产品纯度较高,能保持多糖的活性,缺点是有可能引起多糖水解,改变多糖结构。

周裔彬等^[19]用酸提取法提取海带多糖,用浓度 0.10 mol/L 的 HCl 处理海带干粉,破坏海带的细胞、细胞壁,在温度 75℃ 下浸泡 4 h,多糖得率由传统方法的 2.98% 提高到 35.10%。任初杰等^[20]采用酸法提取花生粕多糖的最佳工艺条件是: HCl 浓度为 0.17 mol/L,提取温度 87℃,时间 74 min,料液比为 1:25。

1.3 微波提取法

微波具有强大的穿透能力,当细胞吸收了微波的能量后内部会因高温高压使细胞壁破裂,细胞内的物质流出,从而提高提取率。微波提取的优点是操作简单、提取时间短、效率高、无污染,但是耗电量大、易破坏多糖结构。现在微波提取已经成为多糖提取的 1 个重要手段。

微波提取法要事先除去单糖、低聚糖以及甙类成分,样品在微波反应器中用水回流(也可先用微波处理,再用水回流),然后滤液加入乙醇醇沉即可。

(上接第 31 页)

[30] Deng L, Li J, Lai D M, *et al.* Catalytic conversion of biomass-derived carbohydrates into gamma-valerolactone without using an external H₂ supply[J]. *Angewandte Chemie*, 2009, 121(35): 6651 - 6654.

[31] Bond J Q, Alonso D M, Wang D, *et al.* Integrated catalytic conversion of gamma-valerolactone to liquid alkenes for transportation fuels[J]. *Science*, 327(5969): 1110 - 1114.

[32] Serrano-Ruiz J C, Wang D, Dumesic J A. Catalytic upgrading of levulinic acid to 5-nonanone[J]. *Green Chem*, 12(4): 574 - 577.

[33] Serrano-Ruiz J C, Dumesic J A. Catalytic processing of lactic acid over Pt/Nb₂O₅[J]. *ChemSuschem*, 2009, 2(6): 581 - 586.

[34] Serrano-Ruiz J C, Dumesic J A. Catalytic upgrading of lactic acid to fuels and chemicals by dehydration/hydrogenation and C—C coupling reactions[J]. *Green Chem*, 2009, 11(8): 1101 - 1104.

[35] Holm M S, Saravanamurugan S, Taarning E. Conversion of sugars to lactic acid derivatives using heterogeneous zeotype catalysts[J]. *Science*, 328(5978): 602 - 605.

[36] Fukuoka A, Dhepe P L. Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols[J]. *Angewandte Chemie*, 2006, 118(31): 5285 - 5287.

[37] Luo C, Wang S, Liu H. Cellulose conversion into polyols catalyzed by reversibly formed acids and supported ruthenium clusters in hot water[J]. *Angewandte Chemie*, 2007, 119(40): 7780 - 7783.

[38] Ji N, Zhang T, Zheng M, *et al.* Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(44): 8510 - 8513.

[39] Zheng M Y, Wang A Q, Ji N, *et al.* Transition metal-tungsten bimetallic catalysts for the conversion of cellulose into ethylene glycol[J]. *ChemSuschem*, 2010, 3(1): 63 - 66.

[40] Wen G, Xu Y, Xu Z, *et al.* Direct conversion of cellulose into hydrogen by aqueous-phase reforming process[J]. *Catal Commun*, 2009, 11(6): 522 - 526.

[41] Liu H, Jiang T, Han B, *et al.* Selective phenol hydrogenation to cyclohexanone over a dual supported Pd-lewis acid catalyst[J]. *Science*, 2009, 326(5957): 1250 - 1252. ■