

新型水热方法降解纤维素及降解产物分析

郦宜斌, 郭 明, 燕冰宇, 郭 斌, 王春歌

(浙江农林大学 理学院, 浙江 临安 311300)

摘要: 以微晶纤维素(microcrystalline cellulose, MCC)为原料, 首次采用水热合成反应方法, 分别利用硫酸、磷钨酸以及高碘酸为降解剂对微晶纤维素进行降解处理, 气质联用仪(GC-MS)分析降解产物, 解析降解产物结构, 并分析降解机制。结果表明: 新型水热方法降解微晶纤维素较完全; 不同降解剂处理所得产物中均含有机酸、酮、醛、醇和酯类化合物; 采用降解剂不同, 降解所得产物结构不同, 含量有差异; 通过反应机制分析获得降解机制迥异。图 3 表 4 参 25

关键词: 化学工程; 微晶纤维素; 水热合成反应; 降解; 气相色谱质谱联用

中图分类号: TQ353; S785 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-0756(2014)05-0730-09

Liquefied products of microcrystalline cellulose using hydrolysis decomposition

LI Yibin, GUO Ming, YAN Bingyu, GUO Bin, WANG Chungu

(School of Sciences, Zhejiang A & F University, Lin'an 311300, Zhejiang, China)

Abstract: To explore the effect and the degradation pathway of each acid catalyst degradation of microcrystalline cellulose. Microcrystalline cellulose (MCC) was utilized as the raw material with a hydrothermal synthesis reaction being used for degradation. The MCC degradation products were treated with sulfuric acid, sodium periodate, and phosphotungstic acid and then analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) for structure and mechanisms of the degradation products. Results showed that when different acids acted on microcrystalline cellulose, they gained organic acids, ketones, aldehydes, alcohols, or esters. However, different acids received specific degradation products with varying structure and content. Analyzing the reaction mechanism showed that degradation mechanisms differed. [Ch, 3 fig. 4 tab. 25 ref.]

Key words: chemical engineering; microcrystalline cellulose; hydrothermal synthesis reaction; degradation with acid; GC-MS

纤维素是由葡萄糖结构单元组成的大分子多糖类聚合物, 来源广泛, 是自然界中储量丰富且可再生利用的天然高分子物质^[1-7]。当今, 资源利用受到人们高度重视, 生物质资源替代化石资源成为追求目标, 作为自然界中总量最多的植物生物质资源的纤维素得到越来越多的关注。通过化学催化降解方法, 纤维素可以转化为人类需要的多种材料、燃料以及化学品。纤维素降解方式有物理降解、化学降解、生物降解, 具体分为酸降解^[8-10]、碱降解^[11]、酶降解^[12-13]、氧化降解^[14-16]等, 而化学降解中应用最多的是酸降解^[17-20]。开展纤维素降解研究工作是生物质资源精深利用的主要内容, 具有重要意义。纤维素中含有大量羟基, 导致纤维素分子之间存在大量的氢键, 同时纤维素分子之间存在着范德华力, 使纤维素形成致密的晶体结构, 因而很难溶于常规溶剂, 这使得在纤维素降解过程中, 催化剂作用面积小, 很难进入

收稿日期: 2013-06-17; 修回日期: 2014-03-24

基金项目: 浙江省科学技术面上项目(2010C33070); 浙江农林大学研究生创新基金资助项目(3122013240221)

作者简介: 郦宜斌, 从事纤维素材料研究。E-mail: 245283263@qq.com。通信作者: 郭明, 教授, 博士, 从事生物质材料等研究。E-mail: guoming@zafu.edu.cn

纤维素分子结构内部,造成纤维素降解困难,这成为纤维素开发应用的一大局限。因此,新型降解方法开发已成为纤维素降解研究的热点。水热合成反应是在以水溶液为反应介质的特制密闭容器(高压釜)中,将反应物加热至临界温度,在反应体系中产生一种高温高压的环境,从而使通常不溶或难溶的反应物溶解于水,促进反应在液相中进行的一种无机合成与材料制备方法。这种方法中,液态与气态的水为传递压力的媒介,而在高压下,平常很难溶解于水的反应物也能部分溶解,加速反应的进行。将水热合成反应引入纤维素的降解工艺中,可较好地克服传统反应只发生在纤维素分子表面,反应不均匀的缺点。本研究内容主要是采用水热合成反应对微晶纤维素与不同催化剂进行降解反应,再利用气质联用仪(GC-MS)对降解所得产物进行液相产物的分析,对比分析各组产物组成,初步探讨各催化剂降解微晶纤维素的效果及降解途径。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

微晶纤维素(分析纯,比利时 Acros Oranics 公司),浓硫酸(分析纯,中国天津市永大化学试剂有限公司),磷钨酸(分析纯,中国成都市科龙化工试剂厂),高碘酸(分析纯,中国浙江海川化学制品有限公司),无水乙醇(分析纯,中国天津市永大化学试剂有限公司),实验用水为双蒸蒸馏水。

QP2010 型气质联用仪(日本岛津公司),DHG-9123A 型电热恒温鼓风干燥箱(中国上海恒科技有限公司),不锈钢水热合成反应釜(自制,25 mL,聚四氟乙烯内胆),电子分析天平(德国 Sartorius 公司),HH-4 型恒温水浴锅(中国南京科尔仪器设备有限公司)

1.2 试验方法

1.2.1 微晶纤维素的硫酸降解 称取 1.0 g 微晶纤维素分别加入到 40%,50%,60%,70%(无特别说明本文均指质量分数)硫酸溶液的水热反应釜中(填充系数 0.8),100 °C 的条件下反应 1 h。反应结束后,将反应釜冷却至室温,过滤得到滤出液用于产物组成分析。

1.2.2 微晶纤维素的高碘酸降解 取 1.0 g 微晶纤维素与 1.0 g 高碘酸于水热反应釜中,加入蒸馏水(填充系数 0.8),138 °C 条件下分别反应 1,2,5,6 和 8 h。反应结束后,将反应釜冷却至室温,过滤得到滤出液用于产物组成分析。

1.2.3 微晶纤维素的磷钨酸降解 取 1.0 g 微晶纤维素与 1.0 g 磷钨酸于水热反应釜中,加入蒸馏水(填充系数 0.8),138 °C 条件下分别反应 1,2,5,6 和 8 h。反应结束后,将反应釜冷却至室温,过滤得到滤出液用于产物组成分析。

1.2.4 气质色谱(GC-MS)分析降解产物 微晶纤维素降解液的成分采用气质联用(GC-MS)进行测定。GC 条件:色谱柱为 Rtx-wax(30.00 m × 0.32 mm × 0.25 μm);柱压为 49.5 kPa;分流比为 20:1;载气:氦气,纯度为 99.999%,流速为 1.00 mL·min⁻¹;进样器温度(INJ)为 250 °C;升温程序:40 °C(保持 3 min),以 10 °C·min⁻¹ 的速度升温至 250 °C(保持 20 min);进样量:8 μL;直接进样。MS 条件:EI 电子源,电子倍增电压 1.2 kV;离子源温度为 230 °C;扫描速率为 1 500 amu·s⁻¹,质量扫描范围 *m/z* 为 40~500。样品经过 GC-MS 分析后,对各产物成分的质谱图经过标准图库 NIST2008 谱库检索,结合有关文献进行人工谱图分析及色谱图数据分析,对所测样品纤维素降解液中各产物成分定性,确认其化学成分^[21-25]。

2 结果与讨论

2.1 不同酸解产物分析

本研究在实验室工作的基础上,采用 GC-MS 分别测定不同浓度梯度硫酸的降解产物、高碘酸和磷钨酸不同反应时间的降解产物,对比分析以上数据之后得出质量分数为 40%的硫酸、高碘酸反应 5 h 和磷钨酸反应 8 h 的降解产物结果最佳。

2.1.1 不同质量分数的硫酸水解产物的分析 采用 GC-MS 分别测定质量分数为 40%硫酸降解微晶纤维素,结果如图 1 所示。图 1 是微晶纤维素与 40%的硫酸降解所得降解液的 GC-MS 谱图,对应产物成分见表 1。从图 1 各产物吸收峰以及表 1 产物成分可见,降解液成分以有机酸类、酮类、醛类、醇类和酯类为主,并且含量较高,说明降解效果好(图 1 中丰度比较大的峰为色谱柱残留物,含硫磷成分,对比数据库后在导出结果过程中已删除)。分析表 1 数据可知:质量分数为 40%硫酸溶液降解微晶纤维素

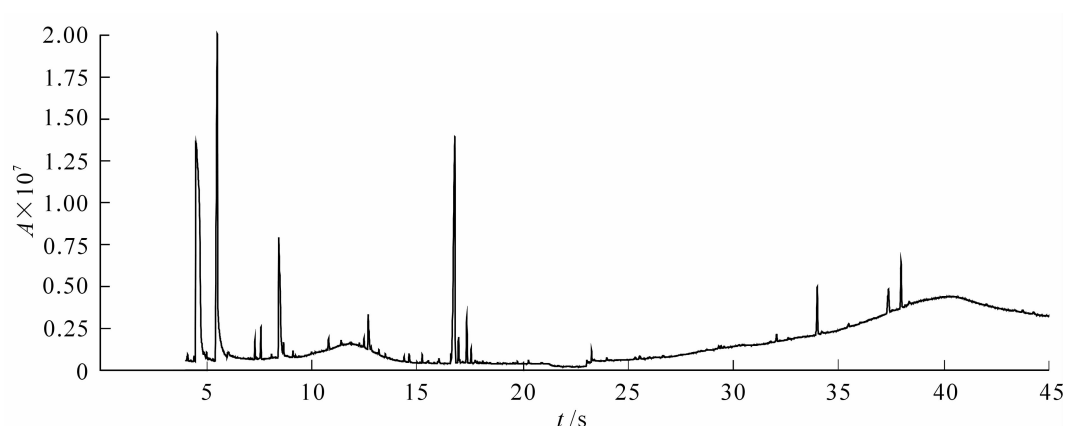


图 1 质量分数为 40%硫酸水解液的 GC-MS 谱图

Figure 1 GC-MS chromatogram of liquid product of 40% sulfuric acid

表 1 质量分数为 40%硫酸水解液产物的组成

Table 1 Components of liquid product of 40% sulfuric acid

序号	化合物	分子式	分子量	t/min	相对含量/%
1	丁酸甲酯 butanoic acid methyl ester	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	4.109	0.22
2	2-甲基-3-戊酮 2-methyl-3-pentanone	C ₆ H ₁₂ O	100	4.258	0.04
3	甲氧基乙醛 methoxy acetaldehyde	C ₃ H ₆ O ₂	74	4.460	0.02
4	3-己酮 3-hexanone	C ₆ H ₁₂ O	100	5.323	0.06
5	戊酸甲酯 pentanoic acid methyl ester	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	6.065	0.28
6	5-癸酮 5-decanone	C ₁₀ H ₂₀ O	156	6.345	0.06
7	4-甲基戊酸甲酯 4-methyl-pentanoic acid methyl ester	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	7.395	0.08
8	甘油 glycerin	C ₃ H ₈ O ₃	92	7.588	0.92
9	2-甲氧基乙醇 2-methoxy-ethanol	C ₃ H ₈ O ₂	76	8.088	0.14
10	2-庚酮 2-heptanone	C ₇ H ₁₄ O	114	8.238	0.07
11	2,5-二甲氧基四氢呋喃 2,5-dimethoxy-tetrahydro-furan	C ₆ H ₁₂ O ₃	132	9.694	0.06
12	2-羟基丙酸甲酯 2-hydroxy-propanoic acid methyl ester	C ₄ H ₈ O ₃	104	11.430	0.56
13	异丁基丙二酸二甲酯 isobutyl-malonic acid dimethyl ester	C ₉ H ₁₆ O ₄	188	12.010	0.19
14	1,3-二氧环戊-2-酮 1,3-dioxolan-2-one	C ₃ H ₄ O ₃	88	13.04	0.11
15	辛酸甲酯 octanoic acid methyl ester	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	13.189	0.31
16	乙二酸二甲酯 ethanedioic acid dimethyl ester	C ₄ H ₆ O ₄	118	13.501	0.10
17	乙酸 acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	60	14.378	0.16
18	糠醛 furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96	14.625	0.26
19	3-甲基-2-糠酸甲酯 3-methyl-2-furancarboxylic acid methyl ester	C ₇ H ₈ O ₃	140	16.038	0.17
20	丙酸 Propanoic acid	C ₃ H ₆ O ₂	74	16.314	0.01
21	4-羰基戊酸甲酯 4-oxo-pentanoic acid methyl ester	C ₆ H ₁₀ O ₃	130	16.968	0.76
22	甲基丁二酸二甲酯 methyl-butanedioic acid dimethyl ester	C ₇ H ₁₂ O ₄	160	17.022	0.12
23	3-羟基四氢呋喃 3-hydroxytetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O ₂	88	17.450	0.04
24	丁二酸二甲酯 butanedioic acid dimethyl ester	C ₆ H ₁₀ O ₄	146	17.566	0.45
25	苯甲酸甲酯 benzoic acid methyl ester	C ₈ H ₈ O ₂	136	17.976	0.04
26	苯乙醛 benzeneacetaldehyde	C ₈ H ₈ O	120	18.325	0.04
27	5-甲基-2(5H)-呋喃 5-methyl-2 (5H) -furanone	C ₅ H ₆ O ₂	98	18.960	0.02
28	戊二酸二甲酯 pentanedioic acid dimethyl ester	C ₇ H ₁₂ O ₄	160	19.767	0.12
29	2-甲基-1,3-二氧环戊烷 2-methyl-1,3-dioxolane	C ₄ H ₈ O ₂	88	23.147	0.13
30	1,4-二氧环己烷 1,4-dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	88	23.279	2.07
31	苯丙酸甲酯 benzenepropanoic acid methyl ester	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164	24.004	0.15
32	己酸 hexanoic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	24.189	0.05

表 1 (续)

序号	化合物	分子式	分子量	<i>t</i> /min	相对含量/%
33	2,4-庚二烯酸甲酯 hepta-2,4-dienoic acid methyl ester	C ₈ H ₁₂ O ₂	140	25.362	0.11
34	2-羟基丙酸 2-hydroxy-propanoic acid	C ₃ H ₆ O ₃	90	26.694	0.11
35	2,5,8,11,14-五氧十六烷-16-醇 2,5,8,11,14-pentaoxa-hexadecan-16-ol	C ₁₁ H ₂₄ O ₆	252	28.361	0.18
36	糠酸甲酯 methyl-2-furoate	C ₆ H ₆ O ₃	126	28.498	0.06
37	十四酸甲酯 methyl tetradecanoate	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	29.325	0.14
38	己酸酐 hexanoic acid, anhydride	C ₁₂ H ₂₂ O ₃	214	31.655	0.02
39	1,4-苯二甲酸二甲酯 1,4-benzenedicarboxylic acid dimethyl ester	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	194	32.066	0.35
40	12-冠-4 12-crown-4	C ₈ H ₁₆ O ₄	176	32.385	1.59
41	棕榈酸甲酯 hexadecanoic acid methyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	33.994	2.31
42	壬二酸二甲酯 nonanedioic acid dimethyl ester	C ₁₁ H ₂₀ O ₄	216	34.230	0.35
43	四乙二醇二乙酯 tetraethylene glycol diethyl ether	C ₁₂ H ₂₆ O ₅	250	34.760	0.13
44	1,2,3-三甲氧基己烷 1,2,3-trimethoxy-hexane	C ₉ H ₂₀ O ₃	176	35.000	2.27
45	4-乙酰基-2,3-二甲氧基-6-脱氧- α -D-吡喃甘露糖 4-O-acetyl-2,3-di-O-methyl-6-deoxy- α -D-mannopyranoside	C ₁₀ H ₁₈ O ₆	234	35.380	0.29
46	1,2,4-三甲酸甲酯基丁烷 1,2,4-butanetricarboxylic acid, trimethyl ester	C ₁₀ H ₁₆ O ₆	232	35.855	0.77
47	2,4-二甲基戊酸甲酯 2,4-dimethyl-pentanoic acid methyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	35.935	1.94
48	十七酸甲酯 heptadecanoic acid methyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	36.049	0.72
49	丁酸-10-十一烯基酯 butyric acid undec-10-enyl ester	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	240	36.475	1.22
50	2-羰基己二酸 2-oxoadipic acid	C ₆ H ₈ O ₅	160	36.698	0.49
51	4-甲氧基-1-丁醇 4-methoxy-1-butanol	C ₅ H ₁₂ O ₂	104	37.005	0.77
52	1,3,6-三氧杂环辛烷 1,3,6-trioxocane	C ₅ H ₁₀ O ₃	118	37.080	1.59
53	1,6-二脱氧- α -D-甘露醇 1,6-dideoxy- α -D-mannitol	C ₆ H ₁₄ O ₄	150	37.215	1.19
54	1,3-二氧戊环 1,3-dioxolane	C ₃ H ₆ O ₂	74	37.370	4.65
55	9-苯基壬酸甲酯 9-phenyl-nonanoic acid methyl ester	C ₁₆ H ₂₄ O ₂	248	37.571	1.50
56	硬脂酸甲酯 octadecanoic acid methyl ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	37.977	8.94
57	3-甲基环氧乙烷-2-甲酸 3-methyloxirane-2-carboxylic acid	C ₄ H ₆ O ₃	102	38.522	1.61
58	三甲氧基丙烷 1,2,3-trimethoxy- propane	C ₆ H ₁₄ O ₃	134	38.691	1.03
59	2-十二醇 2-dodecanol	C ₁₂ H ₂₆ O	186	38.782	1.99
60	1,3-亚甲基-D-阿拉伯 1,3-Methylene-d-arabitol	C ₆ H ₁₂ O ₅	164	39.310	1.12
61	15-冠-5 15-crown-5	C ₁₀ H ₂₀ O ₅	220	39.381	3.11
62	环氧乙烷甲酸乙酯 oxirane-2-carboxylic acid ethyl ester	C ₅ H ₈ O ₃	116	39.480	1.24
63	2-乙基己酸甲酯, 2-ethyl-hexanoic acidmethyl ester	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	39.850	3.15
64	丙氧基甲酸异丁基酯 carbonic acid, isobutyl propyl ester	C ₈ H ₁₆ O ₃	160	40.020	0.58
65	3,6-二甲基-4,5-辛二醇 3,6-dimethyl-4,5-octanediol	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	174	40.113	2.1
66	1,2-二甲氧基乙烯 1,2-dimethoxy-ethene	C ₄ H ₈ O ₂	88	40.425	3.95
67	二乙基乙酸 diethyl-acetic acid	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	40.935	0.74
68	3-乙基-3-己醇 3-ethyl-3-hexanol	C ₈ H ₁₈ O	130	41.525	0.86
69	甲氧基乙酸异丁基酯 methoxyacetic acid,2-methylpropyl ester	C ₇ H ₁₄ O ₃	146	41.655	0.49
70	3-甲氧基丙酸甲酯 3-methoxy-propanoic acid methyl ester	C ₅ H ₁₀ O ₃	118	41.855	1.73
71	甲氧基丙酮 1-methoxy-2-propanone	C ₄ H ₈ O ₂	88	42.110	0.35
72	1,4-二甲氧基丁烷 1,4-dimethoxy-butane	C ₆ H ₁₄ O ₂	118	42.205	0.71
73	甲氧基乙酸乙酯 mthoxy-acetic acid ethyl ester	C ₅ H ₁₀ O ₃	118	42.270	0.94
74	己醇 hexagol	C ₆ H ₁₄ O	102	42.895	1.10
75	2-甲基-3,5-二氧己酸 2-(methoxymethoxy) -propanoic acid	C ₅ H ₁₀ O ₄	134	43.395	0.76
76	羟基丁二酸 malic acid	C ₄ H ₆ O ₅	134	43.54	0.52
77	三乙二醇 triethylene glycol	C ₆ H ₁₄ O ₄	150	44.905	0.23

的降解率为 67.96%，且其降解所得产物的体系庞大，说明此条件下降解反应的同时还发生了其他副反应。产物中小分子酸含量较低(2.12%)，但种类较多，主要以甲酸、乙酸以及其他带有甲基、乙基、甲氧基等官能团的有机酸为主；醇类含量较大(9.63%)，如甘油、丁醇、己醇、二醇等；酯类的含量高达 30.79%，是产物中含量最大的，种类也非常丰富，成为了酸解微晶纤维素产物中占比重较大的一类小分子有机化合物。由此可知相较于传统反应，水热法以高温高压的环境使微晶纤维素溶于水，促进反应在液相中进行，提高了反应深度，同时也使反应更加均匀。

2.1.2 微晶纤维素与高碘酸反应产物分析 微晶纤维素与高碘酸反应的液体产物主要是小分子酸、以及含有羟基、甲氧基、羟甲基等官能团的醛类、酮类，还有少量带有甲基或甲氧基的小分子烷烃。当反应时间为 5 h 的时候，高碘酸的降解效果达到最好。无论反应时间长短，产物中一直存在的产物有甲酸、5-甲基-2(5)-呋喃酮、2,3-二甲基-1,3-环己二烯。而一些小分子产物，如 1-羟基丙酮、1-丙醇、1,2-二甲氧基丙烷等随着反应的进行则逐渐减少，一些相对大分子有机化合物，如七乙二醇单十二烷基醚、D-半乳糖醇、左旋葡萄糖酮则生成。图 2 为微晶纤维素与高碘酸反应 5 h 的 GC-MS 谱图，对应产物成分见表 2。对比分析图 2 和表 2 数据，微晶纤维素与高碘酸反应 5 h 后的产物种类丰富，对应产物吸收峰保留时间也相对较长，含量相对较多。从产物种类来看，微晶纤维素与高碘酸反应 5 h 后，反应的产物中小分子量的酸、酮含量较高，并且产物中出现少量含甲基的小分子烷烃。从表 2 中可见：虽然高碘酸降解的产物没有硫酸降解的产物多，但产物含量远远大于硫酸降解。其中含量最大的是呋喃酮类，含量为 50.97%，占了将近一半比例；其次是醇类，1-丙醇占了 17.45%；酸类占了 10.46%。产物种类不多，说明在发生降解时，并没有众多的二次反应发生。

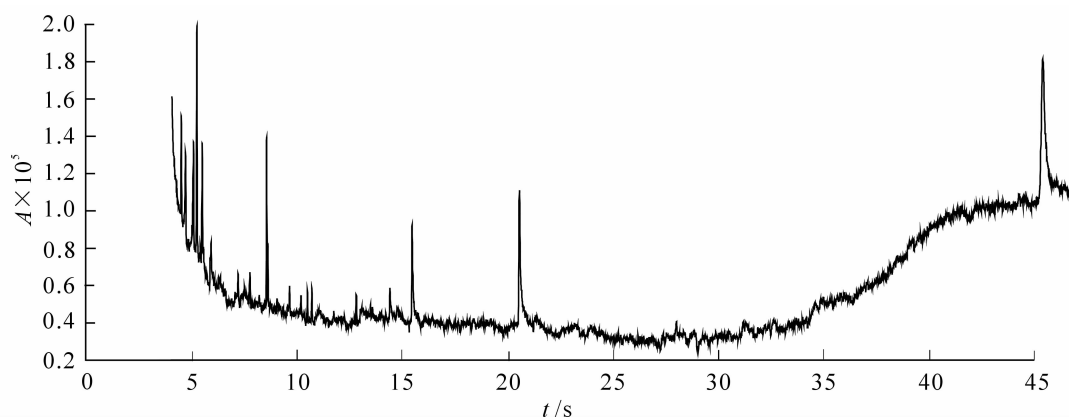


图 2 微晶纤维素与高碘酸反应 5 h 的 GC-MS 谱图

Figure 2 GC-MS chromatogram of reaction 5 h about microcrystalline cellulose and periodate acid

表 2 高碘酸水解液产物组成(反应 5 h)

Table 2 Components of liquid product of periodate acid (5 h response)

序号	化合物	分子式	分子量	t/min	相对含量/%
1	1-丙醇 1-propanol	C ₃ H ₈ O	60	5.194	17.45
2	2,3-二甲基-1,3-环己二烯 2,3-dimethyl-1,3-cyclohexadiene	C ₈ H ₁₂	108	5.442	8.28
3	3-亚乙基-1-甲基环戊烯 3-ethylidene-1-methyl-cyclopentene	C ₈ H ₁₅	111	5.862	2.53
4	对二甲苯 p-xylene	C ₈ H ₁₀	106	6.995	2.16
5	邻二甲苯 o-xylene	C ₈ H ₁₀	106	7.151	2.25
6	1,3,5,5-四甲基-1,3-环戊二烯 1,2,5,5-tetramethyl-1,3-cyclopentadiene	C ₉ H ₁₄	122	7.703	2.65
7	1,2,3-三甲基苯 1,2,3-trimethyl-benzene	C ₉ H ₁₂	120	9.587	1.62
8	1,2,4-三甲基苯 1,2,4-trimethyl-benzene	C ₉ H ₁₂	120	10.440	1.63
9	甲酸 formic acid	CH ₂ O ₂	46	15.404	10.46
10	2[5H]-呋喃酮 2[5H]-furanone	C ₄ H ₄ O ₂	84	20.494	16.75
11	3,4-二羟基-2-呋喃酮 3,4-dihydroxytetrahydro-2-furanone	C ₄ H ₄ O ₄	116	45.323	34.22

2.1.3 微晶纤维素与磷钨酸反应产物分析 微晶纤维素与磷钨酸的反应产物除生成小分子的醇、醛、酸之外，还有一些含有甲基官能团的醚和醇，以及极少量的小分子烷烃。随着反应时间的增加，其反应产物种类逐渐增多。其中反应 8 h 是产物较多的一组。图 3 为微晶纤维素与磷钨酸反应 8 h 的 GC-MS 谱图，对应产物成分见表 3。从图 3 中看出：微晶纤维素与磷钨酸反应 8 h 后的产物保留时间较短，各产物含量都较高。但其种类较少，产物还仅仅是一些小分子的醇以及含有甲基的小分子烃类。从表 3 可见：磷钨酸的降解率为 79.92%。降解产物中只有醇、酸和烯烃这 3 类产物。产物中含有 41.15% 的 1-丙醇，酸含量 24%，而烯烃含量 14.77%。磷钨酸的降解产物是 3 种降解中最少的，但含量还是较大的，其降解率也较大。

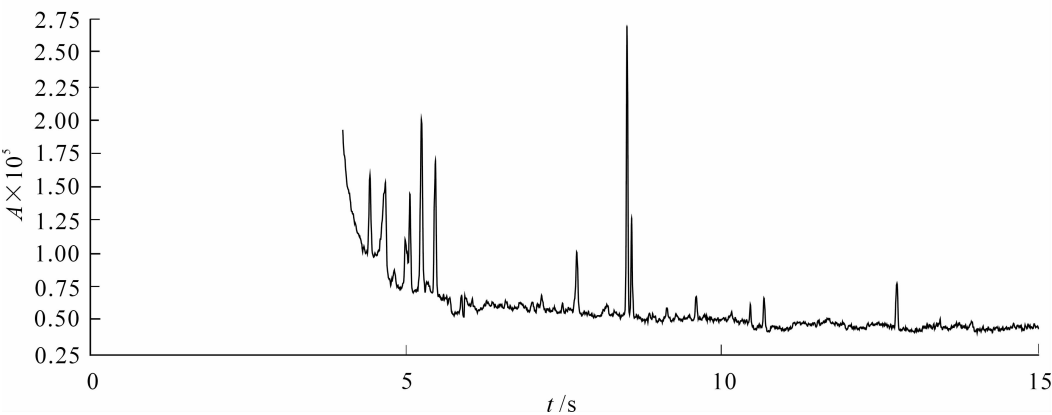


图 3 微晶纤维素与磷钨酸反应 8 h 的 GC-MS 谱图

Figure 3 GC-MS chromatogram of reaction 8 h about microcrystalline cellulose and phosphotungstic acid

表 3 磷钨酸水解液产物组成(反应 8 h)

Table 3 Components of liquid product of phosphotungstic acid (8 h response)

序号	化合物	分子式	分子量	t/min	相对含量/%
1	1-丙醇 1-propanol	C ₃ H ₈ O	60	5.246	41.15
2	1,2,4-苯三甲酸 1,2,4-benzenetricarboxylic acid	C ₉ H ₆ O ₆	210	5.350	24.00
3	2,3-二甲基-1,3-环己二烯 2,3-dimethyl-1,3-cyclohexadiene	C ₈ H ₁₂	108	5.453	12.78
4	1,2,5,5-四甲基-1,3-环戊二烯 1,2,5,5-tetramethyl-1,3-cyclopentadiene	C ₉ H ₁₄	122	7.682	1.99

2.2 相同降解剂不同反应时间所得产物的分析

微晶纤维素与高碘酸反应 1 h 后，其液体产物中呋喃酮类占了绝大的比例；2 h 后虽然产物组成有所变化，但变化不大且呋喃酮类仍然是主要产物，只是其含量有所下降；5 h 后有新的产物出现，而延续下来的产物的相对含量都有提高，且还是呋喃酮类含量最高；6 h 后的产物种类有所下降，产生了分子量相对较大的产物，而且此时的产物中比重最大的是甲酸和乙酸这种小分子酸，其他延续下来的产物的相对含量则有所下降；8 h 后呋喃酮类的相对含量回升，成为液体产物中含量最大的化合物，而其他延续产物含量下降。

微晶纤维素与磷钨酸反应所得的降解产物随着反应时间的增加，产物组成发生了很大的变化，并且各反应时间的产物种类都不多。反应 1 h 后液体产物中只检测到了 1-丙醇的存在，含量只有 2.9%；2 h 后的产物中含量最大的是糠醛，其次是一些分子量相对较大的醚和酮；5 h 后虽仍有糠醛，且其含量较大，但其他产物变成了酸和酯；6 h 后产物中 1-丙醇的含量较大，而且出现了高碘酸钠降解微晶纤维素后必得到的产物 2,3-二甲基-1,3-环己二烯，其含量较高；8 h 后 1-丙醇和 2,3-二甲基-1,3-环己二烯的含量有所下降，但 1-丙醇仍占最大比例，且产物中出现了高碘酸降解微晶纤维素在反应 5 h 后新生成的产物 1,2,5,5-四甲基-1,3-环戊二烯。

当在反应时间相同的条件下，由于不同降解剂的降解效果不同，所以在降解微晶纤维素时，反应途径、反应速度等都会有差异。

2.3 酸解机制分析

纤维素的酸水解是一个固液反应,纤维素原料是固相,酸溶液是液相。其降解过程为:酸释放出 $[H^+]$, $[H^+]$ 打破纤维素链中的糖苷键和葡萄糖分子中的杂环醚键,通过水解生成低聚糖和葡萄糖,葡萄糖进一步降解成小分子化合物^[8]。而葡萄糖主要反应路线有:闭环脱水生成 5-羟甲基-2-糠醛,进一步脱羧生成乙酰丙酸和甲酸;5-羟甲基-2-糠醛中较活泼的羟甲基断裂生成糠醛,糠醛氢化生成糠醇,糠醇水解生成乙酰丙酸^[9-10]。但从 GC-MS 的测定结果看,这条不是硫酸降解时的主要路线。另外在反应过程中通过开环、重排及聚合反应生成乙醛、丁酮、2-甲基呋喃等小分子化合物。从实验结果来看,硫酸降解除此以外还有众多副反应同时发生。硫酸降解可能的途径如表 4 所示。

苷键对酸敏感,当酸作用于纤维素时,苷键发生断裂,生成纤维二糖和葡萄糖等低聚糖。酸释放出的氢离子继续破坏糖苷键和杂环醚键,降解成小分子化合物,如酸、醇、醛等。小分子化合物之间又进行各种化学反应,生成其他化学产物。纤维素降解产生的酸和醇发生酯化反应,生成酯;醇和醇之间发生醚化反应生成醚;醛发生歧化反应生成羟基酸,羟基酸进一步反应生成环酯类化合物等等。如此,产物不断地进行反应,最终产物也在不断的增加,结束反应后就得到了庞大的产物体系。

高碘酸的降解产物中有甲酸和乙酸,而且在 6 h 内,反应时间越长其含量呈现出递增趋势,而这 2 种小分子酸是由 5-羟甲基-2-糠醛被氧化而生成的。高碘酸本身是一种强氧化剂,所以微晶纤维素与高碘酸反应先生成 5-羟甲基-2-糠醛,接着被氧化为甲酸和乙酸。所以高碘酸的降解是以葡萄糖的反应路线为主。

磷钨酸降解 2 h 和 5 h 时,产物中糠醛含量高,糠醛由 5-羟甲基-2-糠醛脱羟甲基而生成;反应 6 h 和 8 h 时,丙醇含量高,丙醇可由葡萄糖生成的甘油醛、二羟基丙酮等进一步反应产生,说明磷钨酸降解微晶纤维素主要以葡萄糖的反应路线为主。

3 结论

本研究首次将水热合成反应引入纤维素的降解工艺中,可较好地克服传统反应只发生在纤维素分子表面,反应不均匀的缺点,降解比较充分。分别用硫酸溶液和高碘酸、磷钨酸作为降解剂对微晶纤维素进行水解反应,并利用 GC-MS 对降解液中的产物进行成分分析。通过对微晶纤维素的酸降解实验获得的数据进行对比分析,表明用质量分数为 40% 的硫酸溶液能更彻底地降解微晶纤维素,得到多元化的产物,且反应产物均为一些含甲基、乙基、甲氧基、羟基等官能团的酮类、醛类、酸类和酯类等极性化合物。在相同的反应时间里,微晶纤维素与高碘酸反应速度以及所得液体产物的含量均要高于与磷钨酸的反应。且微晶纤维素与高碘酸反应的产物组成较稳定,变化并不大,其中必有呋喃酮类,小分子酸类和小分子烃类,而与磷钨酸反应的产物组成变化大,含量较多的是一些小分子醛类和醇类。

对酸降解机制进行了初步探讨,硫酸主要通过破坏糖苷键和杂环醚键来降解,降解条件不同时其产物组成差别就较大。高碘酸和磷钨酸则是以葡萄糖的反应路线为主,降解条件不同时其各自产物组成的差异较小。

参考文献:

- [1] 李嘉喆,林鹿,孙勇,等.混酸水解纤维素的工艺研究[J].纤维素科学与技术,2008,16(2):48-52.
LI Jiazhe, LIN Lu, SUN Yong, et al. Study on hydrolytic technics of cellulose with mixed acid [J]. *J Cellul Sci Tech*

表 4 硫酸水解的水解途径

Table 4 Hydrulysis pathway with sulfuric acid

反应类型	反应机制
酯化反应	$R_1OH + R_2COOH \rightarrow R_2COOR_1$
醚化反应	$R_1OH + R_2OH \rightarrow R_1-O-R_2$
氧化反应	$R_1CH(OH)R_2 \rightarrow R_1COR_2$ 或 $R_1CH_2OH \rightarrow R_1CHO \rightarrow R_1COOH$
歧化反应	$HOCRCHO \rightarrow HOOCRCH_2OH$
接枝共聚	$R \text{ 纤 } OH + M \rightarrow \text{接枝共聚物}$
交联反应	$2R_{\text{纤}}OH + HCHO \rightarrow R_{\text{纤}}-O-CH_2-O-R_{\text{纤}} + H_2O$
开环水解	葡萄糖基环 $\rightarrow$ 开链葡萄糖基或小分子物
闭环脱水	葡萄糖 $\rightarrow$ 五羟甲基-2-糠醛
苷键水解	纤维素 $\rightarrow$ 纤维 2-4 糖

- nol*, 2008, **16**(2): 48 – 52.
- [2] 余兴莲, 王丽, 徐伟民. 纤维素酶降解纤维素机理的研究进展[J]. 宁波大学学报: 理工版, 2007, **20**(1): 78 – 82.
- YU Xinglian, WANG Li, XU Weimin. Progress in the studies of cellulose degradation by cellulose [J]. *J Ningbo Univ Nat Sci Eng Ed*, 2007, **20**(1): 78 – 82.
- [3] 王芹芳, 刘魏. 纤维素在离子液体中反应的研究进展[J]. 河北化工, 2012, **35**(2): 43 – 46.
- WANG Qinfang, LIU Wei. Research progress of cellulose reactions in ionic liquid as reaction [J]. *Hebei Huagong*, 2012, **35**(2): 43 – 46.
- [4] HERMANS P H, WEIDINGER A. The hydrates of cellulose [J]. *J Coll Sci*, 1946, **1**(2): 185 – 193.
- [5] 靳振江. 纤维素酶降解纤维素的研究进展[J]. 广西农业科学, 2007, **38**(2): 127 – 130.
- JIN Zhenjiang. Research progress in degradation of cellulose by cellulose [J]. *Agric Sci Guangxi*, 2007, **38**(2): 127 – 130.
- [6] 何耀良, 廖小新, 黄科林, 等. 微晶纤维素的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2010, **39**(1): 12 – 16.
- HE Yaoliang, LIAO Xiaoxin, HUANG Kelin, *et al.* Study progress of microcrystalline cellulose [J]. *Technol Dev Chem Ind*, 2010, **39**(1): 12 – 16.
- [7] 曹永梅, 黄科林, 吴睿, 等. 微晶纤维素的性质、应用及市场前景[J]. 企业科技与发展, 2009(12): 48 – 51.
- CAO Yongmei, HUANG Kelin, WU Rui, *et al.* Characteristics, applications and market prospect of microcrystalline cellulose [J]. *Ent Sci Technol & Dev*, 2009(12): 48 – 51.
- [8] 刘龙飞, 邱竹, 徐玉梅. 微波辐射下盐酸催化纤维素水解研究[J]. 化工技术与开发, 2009, **38**(3): 13 – 16.
- LIU Longfei, QIU Zhu, XU Yumei. Hydrolysis of cellulose with hydrochloric acid as catalyst under microwave irradiation [J]. *Technol & Dev Chem Ind*, 2009, **38**(3): 13 – 16.
- [9] 姜锋, 马丁, 包信和. 酸性离子液中纤维素的水解[J]. 催化学报, 2009, **30**(4): 279 – 283.
- JIANG Feng, MA Ding, BAO Xinhe. Acid ionic liquid catalyzed hydrolysis of cellulose [J]. *Chin J Catalys*, 2009, **30**(4): 279 – 283.
- [10] LI Changzhi, ZHANG Zehui, ZHAO Zongbao K. Direct conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid under microwave irradiation [J]. *Tetrahedron Lett*, 2009, **50**(38): 5403 – 5405.
- [11] YIN Sudong, MEHROTRA A K, TAN Zhongchao. Alkaline hydrothermal conversion of cellulose to bio-oil: Influence of alkalinity on reaction pathway change [J]. *Bioresour Thechnol*, 2011, **102**(1): 6605 – 6610.
- [12] SUN Ye, CHENG Jiayang. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review [J]. *Bioresour Technol*, 2002, **83**(1): 1 – 11.
- [13] SHARMA A, KHARE S K, GUPTA M N. Hydrolysis of rice hull by crosslinked aspergillus niger cellulase [J]. *Bioresour Thechnol*, 2001, **78**(3): 281 – 284.
- [14] 张帆, 邓欣, 方真, 等. Zn-Ca-Fe 氧化物催化水解微晶纤维素[J]. 石油化工, 2011, **40**(1): 43 – 48.
- ZHANG Fan, DENG Xin, FANG Zhen, *et al.* Hydrolysis of microcrystalline cellulose over Zn-Ca-Fe oxide catalyst [J]. *Petrochem Technol*, 2011, **40**(1): 43 – 48.
- [15] SERI K, SAKAKI T, SHIBATA M, *et al.* Lanthanum (III)-catalyzed degradation of cellulose at 250 °C [J]. *Biore-sour Technol*, 2002, **81**(3): 257 – 260.
- [16] VARMA A J, KULKAMI M P. Oxidation of cellulose under controlled conditions [J]. *Polymer Degrad Stab*, 2002, **77**: 25 – 27.
- [17] 王恩波, 胡长文, 许林. 多酸化学导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [18] 温朗友, 闵恩泽. 固体杂多酸催化剂研究新进展[J]. 石油化工, 2000, **29**(1): 49 – 55.
- WEN Langyou, MIN Enze. Recent progress in heteropoly compounds related solid acid catalysts [J]. *Petrochem Technol*, 2000, **29**(1): 49 – 55.
- [19] 赵忠奎, 李宗石, 王桂茹, 等. 杂多酸催化剂及其在精细化学品合成中的应用[J]. 化学进展, 2004, **16**(4): 620 – 629.
- ZHAO Zhongkui, LI Zongshi, WANG Guiru, *et al.* Heteropoly acids catalysts and their application in the synthesis of fine chemical [J]. *Progr Chem*, 2004, **16**(4): 620 – 629.
- [20] 牟莉, 樊孟琦, 王涛. 常规加热条件下 4 种不同强度酸对玉米秸秆降解的影响[J]. 长春大学学报, 2002, **18**

(12): 42 – 44.

MU Li, FAN Mengqi, WANG Tao. Influence of four acids with different strengthes on the degradation of maize straw under conventional heating condition [J]. *J Changchun Univ*, 2002, **18**(12): 42 – 44.

[21] ALIANI M, FARMER L J. Postcolumn derivatization method for determination of reducing and phosphorylated sugars in chicken by high performance liquid chromatography [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, **50**(10): 2760 – 2766.

[22] 王静, 王晴, 向文胜. 色谱法在糖类化合物分析中的应用[J]. 分析化学, 2001, **29**(2): 222 – 227.

WANG Jing, WANG Qing, XIANG Wensheng. Application of chromatography to the analysis of carbohydrates [J]. *Chin J Analyt Chem*, 2001, **29**(2): 222 – 227.

[23] WANNET WJ B, HERMANS J H M, van der DRIFT C, *et al.* HPLC detect ion of soluble carbohydrates involved in mannitol and trehalose metabolism in the edible mushroom *Agaricus bisporus* [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, **48**(2): 287 – 291.

[24] ZEPPA G, CONTERNO L, GERBI V. Determination of organic acids, sugars, diacetyl, and acetoin in cheese by high-performance liquid chromatography [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, **49**(6): 2722 – 2726.

[25] 李丽敏, 姜春杰, 宋见喜, 等. 气相色谱-质谱联用分析木质纤维素水解液中的单糖组成[J]. 光谱实验室, 2011, **28**(5): 2169 – 2172.

LI Limin, JIANG Chunjie, SONG Jianxi, *et al.* Analysis of monosaccharide compositions in lignocellulose hydrolyzate by GC-MS [J]. *Chin J Spectr Labor*, 2011, **28**(5): 2169 – 2172.

竹业科学与技术省部共建教育部重点实验室通过验收

2014 年 6 月 8 日, 教育部组织专家组对浙江农林大学竹业科学与技术省部共建教育部重点实验室进行验收评估。

验收专家组由北京林业大学尹伟伦院士, 中国林业科学研究院亚热带林业研究所马乃训研究员, 水稻生物学国家重点实验室副主任庄杰云研究员, 浙江大学张英教授, 中国林业科学研究院木材工业研究所吕建雄研究员, 国家林业局竹子研究开发中心丁兴萃研究员, 浙江省林业科学研究院陈顺伟研究员等组成, 其中尹伟伦担任专家组组长。国家教育部科技司基础处副处长明媚, 浙江省教育厅高科处处长郢正荣, 浙江农林大学校长周国模教授、校党委副书记方伟教授、副校长金佩华教授等出席验收会议。

方伟代表实验室就项目基本情况、执行与实施运行情况、经费到位与支出情况、重点实验室主攻研究方向和进展、实验室未来发展规划等实验室总体建设情况作了详细汇报。

专家组成员仔细审阅了验收材料, 认真听取了重点实验室建设工作总结报告, 实地考察了实验室的相关情况。专家组对竹业科学与技术省部共建教育部重点实验室的建设工作表示肯定, 认为实验室设施先进, 管理体系完善, 研究方向明确, 特色鲜明, 承担了一批国家级课题, 获得了一系列创新性成果, 符合国家经济、社会和生态建设的重大需求, 对促进中国竹子科学技术的发展具有重要意义, 在实验室建设期内任务指标已经完成或超额完成, 实现了建设目标要求, 一致表决验收通过。专家组还针对实验室今后的进一步发展提出了建设性意见和建议。

金佩华表示浙江农林大学将以此次验收为契机, 结合主管部门和专家组的要求, 进一步完善重点实验室的各项建设, 加大高层次人才培养的力度, 加快科研成果的转化和产出, 希望教育部、教育厅和各位专家今后能继续关心、支持浙江农林大学的各项建设和发展。

邵丽霞