

张宏喜,周婷婷,李楠,等. 利用乙醇自催化法提取棉秆中的木质素[J]. 江苏农业科学,2013,41(6):243-245.

# 利用乙醇自催化法提取棉秆中的木质素

张宏喜<sup>1</sup>,周婷婷<sup>1</sup>,李楠<sup>1</sup>,薛来奇<sup>2</sup>,孟宪锋<sup>1</sup>

(1. 昌吉学院化学与应用化学系,新疆昌吉 831100; 2. 昌吉学院科研处,新疆昌吉 831100)

**摘要:**采用乙醇自催化法提取棉秆中的木质素,考察了乙醇浓度、反应温度、反应时间、棉秆-乙醇的固液比等因素对木质素产率的影响规律。确定了乙醇自催化法提取棉秆中木质素的最优提取条件为:乙醇浓度为 75%,反应时间为 3 h,反应温度为 200 ℃,棉秆-乙醇固液比为 1 g:6 mL。在此条件下所得木质素的产率最高,为 47.0%。

**关键词:**棉秆;木质素;提取;乙醇

**中图分类号:** O636.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)06-0243-03

木质素是自然界中唯一可再生的芳香化合物,在石油、煤等提供芳香化合物的矿产资源供应日趋紧张与需求日益增加的剧烈矛盾背景下,对于木质素的提取利用研究具有更加重要的意义。木质素广泛分布于各类植物中,以农业副产物秸秆为例,我国每年副产秸秆约 7 亿 t,约含木质素 1.4 亿 t<sup>[1]</sup>。巨量的木质素富集了大量的太阳能,可循环利用,可生物降解,无温室气体的净排放,无毒无害,是极为理想的芳香化合物来源和化工原料。因此,木质素的分离与利用对于缓解能源危机、减轻环境污染、提高资源的可再生循环利用具有十分重要的意义。我国是世界最大产棉国,年产棉秆超过 2 000 万 t,棉秆中含约 20% 的木质素。新疆是我国最大产棉区,年产棉秆约 800 万 t。由于棉秆中营养成分少,质地坚硬,不易就地利用,大部分棉秆目前的处理方式是焚烧或填埋,造成了环境污染和资源浪费。将棉秆中丰富的木质素进行洁净分离和利用,是解决棉秆污染和浪费问题的有益方式。

目前木质素的主要产品是木质素磺酸盐(碱木质素),在建筑、油田、农药等领域应用广泛。碱木质素的价格低廉,但是化学活性也较低,且灰分含量、糖含量较高,需要进行精制

和化学改性后才可用于精细化学品的生产。因其来源于碱法制浆的黑液,也存在着污染大、分离难的问题。近年来,有机溶剂法成为木质素分离的研究方向,其中,乙醇自催化制浆法以其成本低、溶剂可回收利用、基本上无废液排放等特点成为研究热点<sup>[2-3]</sup>。此方法得到的木质素产品相对于碱法制浆而言,具有灰分含量低、分子量较为均一、化学活性高、可直接用于精细化学品合成<sup>[4-9]</sup>等优点,物理、化学性质有明显提高。

基于以上原因,本研究进行了乙醇自催化法提取棉秆中木质素的试验。对影响乙醇自催化法的主要工艺因素即温度、反应时间、乙醇浓度、固液比等进行了分析。通过试验优化,筛选了最佳分离条件,并对所得产品进行了表征。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

棉秆取自早 26 提高系 998 棉花品种。无水乙醇、氯化镁、浓硫酸、浓硝酸、浓盐酸等试剂均为分析纯。Lambda-35 型紫外-可见分光光度计(美国珀金-埃尔默公司);330 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Thermo 公司)。

### 1.2 试验方法

1.2.1 棉秆各组分的含量测定 棉秆中木质素的测定采用克拉逊法;纤维素的测定参照硝酸乙醇法;灰分的测定方法参照 GB5009.4—2010《食品中灰分的测定》。

1.2.2 棉秆中木质素的分离 准确称取一定量粉碎的棉秆,转入 50 mL 反应釜,加入一定量乙醇,加热到一定温度并保温

收稿日期:2012-11-27

基金项目:昌吉学院科研基金(编号:2010YJZD001);昌吉学院教研基金(编号:10JYZD002)。

作者简介:张宏喜(1977—),男,新疆巩留人,博士,副教授,主要从事生物质转化与利用的研究。E-mail:zhx@cje.edu.cn。

中多糖很容易突破细胞壁和细胞膜障碍而被萃取出来,从而降低提取剂用量,缩短提取时间和提高多糖产率,具有省时、高效、节能等优点,因而能降低提取成本,在很多方面优于传统的直接加热提取法。

## 参考文献:

- [1] 罗文继,阮细发,杨义雄. 叶下珠研究概述[J]. 海峡药学,1988,10(1):70-72.
- [2] 张 韬. 叶下珠的化学成分和药理作用研究进展[J]. 中医药信息,2002,19(4):22-23.
- [3] 周 军,李 茂. 叶下珠醇提物对实验性肝损伤的保护作用[J]. 广西中医学院学报,2004,7(1):5-7.
- [4] 马海伦. 苦味叶下珠抗乙型肝炎病毒作用的研究进展[J]. 天津

医药,1994(12):760-763.

- [5] 周 宇,袁福华. 叶下珠化学成分的研究进展[J]. 药学实践杂志,2007,25(4):206-209.
- [6] 范 适,李兰岚,饶力群. 抗乙肝植物药叶下珠化学成分和药理作用研究进展[J]. 南华大学学报:自然科学版,2006,20(2):83-87.
- [7] 王桃云,金 璘,胡翠英,等. 响应面法优化甘薯多糖萃取工艺与抗氧化性研究[J]. 江苏农业科学,2011,39(6):540-542.
- [8] 陈吉生,吕剑豪. 枸杞多糖提取工艺研究[J]. 医药导报,2010,25(5):649-652.
- [9] 石 奇,石 昇. 微波法提取大枣多糖的工艺研究[J]. 应用科技,2008,35(7):56-58.
- [10] 朱建飞. 微波法提取牛蒡多糖的工艺研究[J]. 湖南农业科学,2010(13):117-118.

一定时间,冷却到 50~60 ℃后减压过滤,以 50~60 ℃乙醇洗涤残渣 2~3 次,合并滤液,静置至常温,加入 3 倍的水,收集过滤沉淀并干燥,再对产品进行纯化与表征。

**1.2.3 木质素的表征** 紫外:取少量木质素样品溶于无水乙醇中,以无水乙醇为空白,用紫外分光光度计测其 200~400 nm 范围内的吸光度。红外:取少量干燥的木质素固体样品,磨成粉末,再与溴化钾粉末混合均匀,压成薄片,测定其红外光谱。

## 2 结果与分析

### 2.1 棉秆中各组分含量

测定结果显示,棉秆中含本质素 19.81%、纤维素 40.08%、半纤维素 24.88%、水分 4.99%、灰分 5.87%、苯醇抽提物 4.37%。供试棉秆原料中木质素的含量接近 20%,处于正常含量范围(木质素的含量受到棉花品种、产地、气候等因素的影响)。

### 2.2 各工艺因素对木质素产率的影响

**2.2.1 反应温度对木质素提取率的影响** 固定乙醇浓度为 75%,加热时间为 2 h,固液配比 1 g:6 mL,反应温度依次设为 160、170、180、190、200、210 ℃,结果见图 1。由图 1 可知,6 种反应温度的木质素产率相差较大,在温度达到 200 ℃之前,木质素的产率随着温度的上升而急剧增加,说明在此温度范围内木质素的裂解、溶解过程受温度影响较大。在温度超过 200 ℃后,木质素的产率随着温度的升高略有下降,这可能是由于温度超过一定限度后,反应体系内发生了木质素的降解、重排等副反应,从而造成其产率下降。因此,选择 200 ℃作为适宜反应温度。

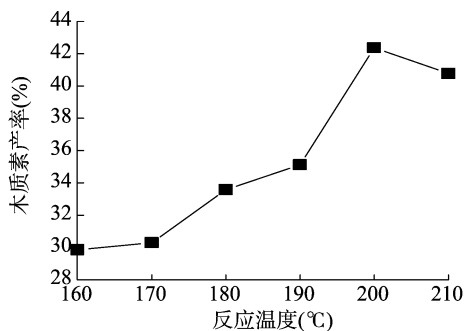


图1 反应温度对木质素产率的影响

**2.2.2 反应时间对木质素提取率的影响** 固定乙醇浓度为 75%、温度为 200 ℃、固液比为 1 g:6 mL,分别设置反应时间为 1、2、2.5、3、3.5、4 h,不同反应时间对木质素产率的影响结果见图 2。由图 2 可知,在反应时间达到 3 h 之前,木质素的产率随着反应时间的延长在明显增加。出现这种现象的原因,是因为木质素的脱除分为快速脱除和慢速脱除 2 个阶段<sup>[10]</sup>,快速脱除阶段,主要为棉秆中与纤维素等碳水化合物结合不紧密的无定形木质素的裂解、脱除阶段,随后进行木质素的慢速脱除,由于剩余的木质素与碳水化合物存在明显的 LCC 作用,且处于棉秆组织内部,木质素进入乙醇溶液较为困难,造成此阶段木质素脱除非常缓慢。在反应时间达 3 h 后,木质素的产率随着时间的延长而降低,说明已经溶出的木质素发生了降解、重排等副反应。因此,3 h 为最佳反应时间。

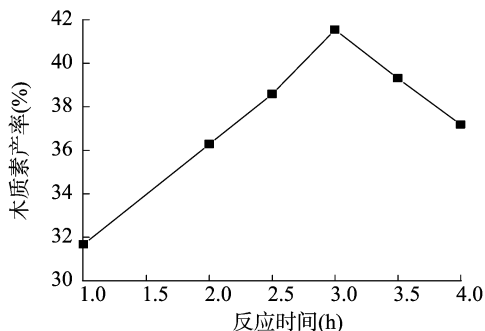


图2 反应时间对木质素产率的影响

**2.2.3 固液比对木质素产率的影响** 设定乙醇浓度为 75%、温度为 200 ℃、反应时间为 3 h,分别设置固液比为 1:4、1:6、1:8、1:10(g:mL)依次进行试验,结果见图 3。由图 3 可知,固液比对木质素产率有一定的影响。固液比为 1 g:6 mL 时木质素的产率最大,当固液比小于 1 g:6 mL 时,溶剂刚刚没过物料,在加热过程中物料热膨胀、溶剂气化等原因造成溶剂与棉秆接触不充分,同时,由于溶剂量较少,反应体系的热容有限,木质素裂解、溶解过程中能够得到的能量也较少,造成木质素的产率偏低。当固液比大于 1 g:6 mL 时,溶剂中乙醇的含量偏大,棉秆中的半纤维素自催化产生的乙酸与乙醇的酯化反应速度加快,影响了木质素醚键的催化裂解,从而造成木质素形成酯等副产物而流失,使木质素产率有所下降。

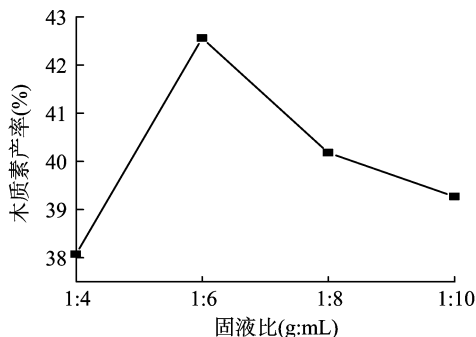


图3 液固比对木质素产率的影响

**2.2.4 乙醇浓度对木质素产率的影响** 固定温度为 200 ℃、加热时间为 2 h、固液比为 1 g:6 mL,分别采用浓度为 55%、65%、75%、85% 和 95% 的乙醇溶液提取棉秆中的木质素,结果见图 4。由图 4 可知,在乙醇浓度达到 75% 之前,木质素的产率随着乙醇浓度的增加而增加,乙醇浓度超过 75% 之后,

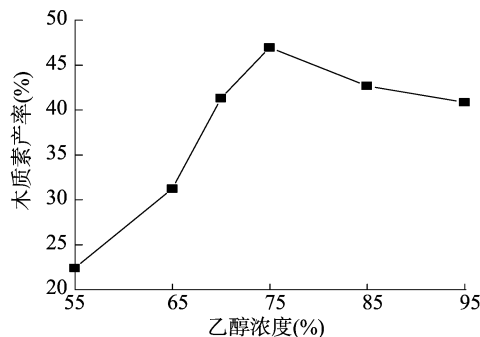


图4 乙醇浓度对木质素产率的影响

木质素的产率缓慢下降。原因可能是:(1)乙醇的浓度越高,反应体系中的水含量越小,则体系的热容越小,吸收的能量越少,对木质素醚键的破裂不利,故而引起木质素得率下降;(2)乙醇的浓度越高,棉秆自催化产生的乙酸与乙醇的酯化反应越明显,造成木质素醚键的催化裂解越不明显,木质素得率下降。因此,可以确定乙醇的最佳浓度为 75%,此条件下木质素产率达到最大值 47.0%。

本试验中木质素的最高产率只有 47.0%,相对碱法制浆和高沸醇法提取的产率要低。原因是木质素具有易溶于有机溶剂、难溶于水的特点。因此,在加热的过程中,棉秆中的木质素虽然已经发生了破碎、溶解,离开了棉秆的组织并溶解进入乙醇溶液中,但在后续的木质素沉淀分离阶段,由于体系的自然冷却、加水沉淀等过程,造成一部分原来溶解于乙醇溶液中的木质素通过快速的附着重新与棉秆残渣的表面结合,从而无法以木质素的沉淀形式被收集,造成木质素的产率下降,这个现象也是乙醇自催化法提取木质素的特点<sup>[11]</sup>。

### 2.3 木质素产品的表征

分别以紫外和红外光谱对最高产率的木质素产品进行了表征,结果见图 5 和图 6。

由图 5 可以看出,在 210 nm 附近有 1 个较强的吸收峰,在 260 nm 附近有 1 个中等强度的吸收峰,这些都是木质素的特征吸收峰<sup>[11]</sup>。图 6 中波数 1 700  $\text{cm}^{-1}$  处为羧基中 C—O 伸缩振动峰,1 616、1 516  $\text{cm}^{-1}$  处为芳香环骨架振动峰,1 246  $\text{cm}^{-1}$  处为芳香环上 C—O 伸缩振动峰,1 043  $\text{cm}^{-1}$  处为芳香环上 C—H 面内弯曲振动峰。以上各峰均为木质素的特征峰<sup>[12]</sup>。

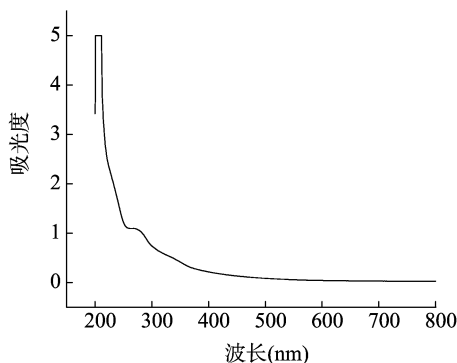


图5 乙醇木质素的紫外光谱图

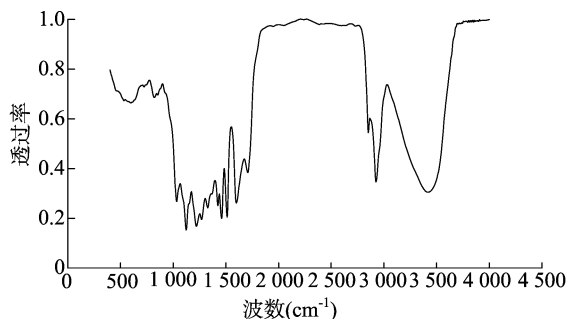


图6 木质素红外光谱图

### 3 结论

通过乙醇自催化法提取棉秆中木质素的试验,探讨了影响木质素产率的 4 个主要影响工艺因素,筛选出最优的工艺条件为:反应温度为 200  $^{\circ}\text{C}$ ,反应时间为 3 h,棉秆-乙醇固液比为 1 g : 6 mL,乙醇浓度为 75%。在此条件下所得木质素的最高产率为 47%。取最高产率对应的木质素样品进行红外和紫外光谱表征,由谱图中特征峰可以证明样品为木质素。

本试验结果表明,采取乙醇自催化法提取棉秆木质素,1 t 棉秆中可提取乙醇木质素 470 kg,价值约 3 000 元,具有较好的经济效益,对于解决棉秆的浪费与污染并存问题具有一定参考价值。

### 参考文献:

- [1] 冯伟,张利群,何龙娟,等. 基于循环农业的农作物秸秆资源化利用模式研究[J]. 安徽农业科学,2012,40(2):921-923.
- [2] Halil T S. Base-catalyzed organosolv pulping of jute[J]. J Chem Technol Biotechnol,2003,78:1267-1273.
- [3] Díaz M J, Alfaro A, García M M, et al. Ethanol pulping from tagasaste (*Chamaecytisus proliferus* L. F. ssp *palmensis*): A new promising source for cellulose pulp[J]. Ind Eng Chem Res,2004,43:1875-1881.
- [4] Alejandro R, Luis S, Ana M, et al. Use of high-boiling point organic solvents for pulping oil palm empty fruit bunches[J]. Bioresource Technology,2008,99:1743-1749.
- [5] Pablo L, Juan J V, Alberto de V, et al. Delignification of *Eucalyptus globulus* saplings in two organosolv systems (formic and acetic acid) - Preliminary analysis of dissolved lignins[J]. Industrial crops and products 2008,7:110-117.
- [6] Oliet M, García J, Rodríguez F, et al. Solvent effects in autocatalyzed alcohol-water pulping: Comparative study between ethanol and methanol as delignifying agents[J]. Chemical Engineering Journal,2002,87:157-172.
- [7] Derek S. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics[J]. Industrial crops and products, 2008,27:202-207.
- [8] Jiménez L, Pérez I, García J C, et al. Influence of ethanol pulping of wheat straw on the resulting paper sheets[J]. Process Biochemistry, 2002,37:665-672.
- [9] Botello J I, Gilarranz M A, Rodríguez F, et al. Preliminary study on products distribution in alcohol pulping of *Eucalyptus globulus*[J]. J Chem Technol Biotechnol,1999,74:141-148.
- [10] Miguel A G, Aurora S, Julián G, et al. Kraft pulping of *Eucalyptus globulus*; Kinetics of residual delignification[J]. Ind Eng Chem Res,2002,41:1955-1959.
- [11] Shevchenko S M, Bailey G W, Yu Y S, et al. Nanoscale morphology of lignins and their chemical transformation products[J]. Tappi Journal,1996,79(3):227-231.
- [12] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京:化学工业出版社,2005:102-104.