

从板栗壳中分离乙醇木质素*

李云雁, 彭亚勤, 宋光森, 刘平, 韩庆合

(武汉工业学院化学与环境工程系, 湖北武汉 430023)

摘要: 主要研究了乙醇水溶液质量分数、液固比(m/m)、反应温度、保温时间等因素对分离板栗壳木质素的影响。优化的工艺条件为板栗壳经粉碎、苯醇(v/v=67/33)浸提、烘干后作为反应原料;在高压釜内, w(乙醇)=60%, 液固比(m/m)为10/1, 于180℃保温1 h;提取液经减压蒸发回收溶剂, 浓缩液在80℃真空干燥, 得到棕褐色的木质素。测定了木质素的溶解性能, 并对其进行了红外与紫外光谱分析。还用扫描电镜(SEM)观察了板栗壳纤维表面结构的变化情况。

关键词: 木质素;乙醇;板栗壳;分离

中图分类号: Q946.82⁺6.5

文献标识码: A

文章编号: 1004-1389(2007)03-0200-04

Isolation of Lignin from Chestnut Shell by Ethanol

LI Yun-yan, PENG Ya-qin, SONG Guang-sen, LIU Ping and HAN Qing-he

(Chemical and Environmental Engineering Department, Wuhan Polytechnic University, Wuhan Hubei 430023, China)

Abstract: The mass fraction of ethanol aqueous solution, liquid and solid ratio (m/m), reaction temperature and time, which influenced the isolation of lignin from chestnut shell, were studied, and the optimal technical conditions were resulted. Chestnut shell was comminuted, before being extracted by benz-alcohol(v/v=67/33). The dried pretreated shell was treated in autoclave at 180 °C for 1 h, when liquid and solid ratio (m/m) was 10/1, and the mass fraction of ethanol 80 %. The extract was vacuum evaporated to recover the solvent. The lignin was obtained after the concentrated solution was vacuum dried at 80°C. The product was a kind of chocolate brown solid, and was characterized by investigating its solubility, IR and UV spectrum. The surface structures of treated and untreated chestnut shell fiber were observed with scanning electronic microscope (SEM).

Key words: Lignin; Ethanol; Chestnut shell; Isolation

木质素,简称木素,它和纤维素、半纤维素是构成植物骨架的主要成分,在陆地植物中的含量仅次于纤维素,是第二大天然有机物,也是自然界唯一可再生的芳香族化合物^[1]。植物纤维原料中木质素对植物细胞起着保护作用,使之不受外界微生物的侵蚀,而且木质素本身也不能被大多数微生物或酶所降解,这些都严重地妨碍了纤维素水解反应的顺利进行^[1,2]。所以研究植物纤维原料中木质素的分离,为生物质能的开发提供了一种思路。

板栗,为落叶乔木,在我国有非常广泛的种植,产量居世界第一。板栗果肉的开发利用一直受到广泛的关注,但随之产生的板栗壳则基本上未得到有效的开发就被丢弃浪费掉。所以,从板栗壳中分离木质素,是充分利用这一废弃资源的有效途径之一。

实验中采用了乙醇溶解木质素,乙醇又可以通过蒸馏被回收,反复循环使用,基本上无废水排放,是一种无污染或低污染的绿色技术^[3]。得到的木质素是重要的化工原料,可以广泛地应用于

* 收稿日期:2006-09-24 修回日期:2007-01-23

基金项目:湖北省科技攻关计划重大项目(2005AA205A02)。

作者简介:李云雁(1971—),女,湖北广水人,副教授,主要研究方向为天然资源化学与工程。

化工、农业、机电、建筑材料、包装和环保等生产加工领域,有利于实现生态效益、社会效益和经济效益三者的统一,对经济和社会可持续发展有着重要的意义^[4]。

1 材料与方法

1.1 主要原料与试剂

主要原料有板栗壳(产地湖北);无水乙醇(分析纯)和 1,4-二氧六环(分析纯)。

1.2 主要设备与仪器

GS-1 型高压釜(威海化工机械有限公司)、粉碎机、真空泵、旋转蒸发器、330 型傅立叶变换红外光谱仪(美国 Thermo 公司)、Lambda-35 型紫外-可见分光光度计(美国珀金-埃尔默公司)、S-3000N 型扫描电子显微镜(日本 HITACHI 公司)。

1.3 板栗壳成分分析方法^[5]

测定自然晾干板栗壳中的如下成分:水分(重量法,GB/T2677.2-1993)、灰分(灼烧—重量法,GB/2677.3-1993)、木质素(72%硫酸法)、多戊糖(四溴化法,GB/2677.9-1994)、纤维素(硝酸—乙醇法,GB/T2677.10-1994)、苯醇抽出物(GB/2677.9-1994)。

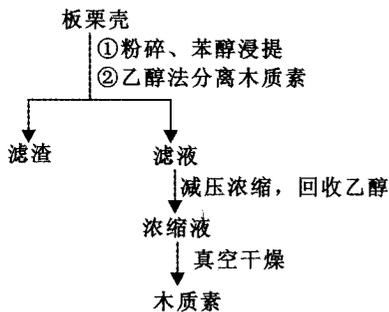


图 1 木质素提取流程

Fig. 1 Scheme for isolation of lignin

1.4 木质素的提取

干板栗壳粉碎后,用苯醇溶液($v/v=67/33$)浸提 10 h,液固比(m/m)为 6/1;过滤后,滤液减压蒸发以回收苯醇溶液,滤渣烘干,作为原料备用。称取一定质量预处理过的板栗壳,置高压釜内,加入乙醇水溶液($w=60\%$),液固比(m/m)为 10/1,然后加热升温到 180 °C,保温 1 h,到达预定时间后,降温,取出釜内混合物,过滤。滤液减压浓缩,回收乙醇,浓缩液在 80 °C 真空干燥,得乙醇木质素^[6]。提取木质素的工艺流程见图 1。

1.5 木质素溶解性能测定

以丙酮、苯、无水乙醇、1,4-二氧六环、乙酸乙

酯、1,4-丁二醇、亚硫酸氢钠水溶液($w=5\%$)、氢氧化钠水溶液($w=10\%$)为溶剂测定木质素的溶解性。

1.6 紫外光谱的测定

取少量样品,溶于无水乙醇中,并以无水乙醇为空白,用紫外分光光度计测其在 200~400 nm 范围内的吸收光谱。

1.7 红外光谱的测定

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,利用傅立叶变换红外光谱仪测定其红外光谱。

1.8 板栗壳纤维处理前后表面结构观察

将未处理和处理过的板栗壳纤维样品脱水,经粘台、喷金后,在扫描电镜下观察表面结构。

2 结果与分析

2.1 板栗壳成分分析结果

板栗壳组成成分为水分 12.42%(湿基含水量,其余以绝干物料为基准),灰分 2.02%,木质素 28.48%,多戊糖 12.54%,纤维素 47.96%,苯醇抽出物 8.07%。

2.2 原料预处理

板栗壳应预先粉碎,粉碎过的板栗壳与溶剂有更大的接触面积,有利于木质素的溶出。

板栗壳的苯醇抽出物达到了 8.07%,这说明板栗壳中蜡、树脂、色素、单宁等物质的含量较高,在用乙醇溶液分离木质素的过程中,这些成分将会与木质素一起被分离出来,所以必须预先将它们抽出。由于苯溶解树脂、蜡、脂肪及香油等的的能力很大;乙醇能溶出树脂、单宁、色素、部分碳水化合物和微量的木质素,但对脂肪和蜡的溶解能力很小^[4]。所以苯与乙醇混合使用,可以很好地抽提出上述杂质。本研究采用了苯与乙醇($v/v=67/33$)的混合溶剂对粉碎后的板栗壳进行浸提,液固比为 6/1(m/m),时间 10 h,苯醇溶剂可以回收再利用。

2.3 操作压强的确定

高压试验:称取一定质量预处理过的板栗壳,装入高压反应釜中,按 6/1(m/m)的液固比加入乙醇溶液($w=80\%$),开始搅拌,升温,在 180 °C 下保温 3 h,最后木质素产品收率为 13.3%(以预处理过的板栗壳为基准,下同)。

常压试验^[6]:称取一定质量预处理过的板栗壳,装入圆底烧瓶中,向装有回流装置的烧瓶中按

6/1(m/m)的液固比加入乙醇溶液(w=80%),缓慢加热至沸腾,煮沸 2 h,最后木质素产品收率为 2.1%。

根据以上试验结果,高温高压条件下,乙醇溶液溶解木质素的效果更好,所以本试验采用高压条件下分离板栗壳木质素。

2.4 正交试验

为研究液固比(m/m)、乙醇溶液的质量分数、保温时间以及反应温度对分离木质素的影响,设计了正交试验,试验的因素水平见表 1。选用了正交表 L₉(3⁴)来安排正交试验,以木质素收率为试验指标,试验方案及结果分析见表 1。

表 1 因素水平表

Table 1 Factors and their levels

水平 Level	A. 液固比 (m/m) Liquid-solid mass ratio	B. w (乙醇)/% Ethanol mass fraction	C. 保温 时间/h Reaction time	D. 反应 温度/°C Reaction temperature
1	6 : 1	60	1	140
2	8 : 1	80	2	160
3	10 : 1	100	3	180

表 2 正交试验方案及结果分析

Table 2 Orthogonal test results and data analysis

试验号 Test No.	A	B	C	D	收率/% Yield
1	1	1	1	1	8.8
2	1	2	2	2	5.3
3	1	3	3	3	6.2
4	2	1	2	3	15.1
5	2	2	3	1	8.0
6	2	3	1	2	7.4
7	3	1	3	2	17.0
8	3	2	1	3	17.2
9	3	3	2	1	5.2
K1	20.4	40.9	33.4	22.0	
K2	30.4	30.4	25.6	29.6	
K3	39.3	18.8	31.2	38.5	
k1	6.8	13.6	11.1	7.3	
k2	10.1	10.1	8.5	9.9	
k3	13.1	6.3	10.4	12.8	
极差 R	6.3	7.4	2.6	5.5	

根据表 2 的分析,可以得到因素主次顺序为 B、A、D、C,即乙醇水溶液的质量分数、液固比(m/m)、反应温度、保温时间;较优的试验方案为 B₁A₃D₃C₁,即 w(乙醇)=60%,液固比(m/m)为 10 : 1,反应温度 180°C,保温 1 h,在此条件下进行验证试验,结果木质素收率为 19.5%,优于表 3 中的任一方案。

2.5 乙醇木质素溶解性的测定

木质素样品的溶解试验结果见表 3,可以看出,乙醇木质素可溶解于常见的极性溶剂中,而在

非极性溶剂苯中不溶,这说明所分离的板栗壳乙醇木质素具有很强的化学活性,结构中存在许多极性基团,如酚羟基、羧基等,所以也能溶解于酸碱溶液^[7]。

表 3 乙醇木质素的溶解性

Table 3 Solubility of the lignin isolated by ethanol

溶剂 Solvent	溶解性 Solubility
丙酮 Acetone	+
苯 Benzene	-
无水乙醇 Anhydrous ethanol	+
1,4-二氧六环 1,4-benzodioxanes	+
乙酸乙酯 Ethyl acetate	+
1,4-丁二醇 1,4-butylene glycol	+
亚硫酸氢钠水溶液(w=5%) Hydrogen sulfite sodium aqueous solution	+
氢氧化钠水溶液(w=5%) Sodium hydrate aqueous solution	+

注:“+”表示可溶解,“-”表示不溶。

Notes:“+” denotes soluble,“-” denotes insoluble.

2.6 乙醇木质素的紫外光谱分析

由图 2 可以看出,在 230 nm 附近有个较强的吸收峰,在 260 nm 附近有一个中等强度的吸收峰,这些都是苯环的特征吸收,由此可以说明,板栗壳乙醇木质素是苯的衍生物构成的大分子。

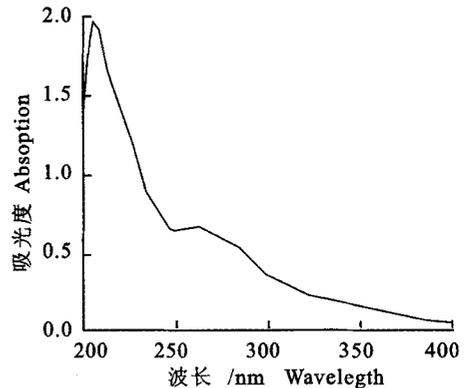


图 2 乙醇木质素的紫外光谱图

Fig. 2 UV spectra of lignin

2.7 乙醇木质素红外光谱的测定及分析

板栗壳乙醇木质素的傅立叶变换红外光谱见图 3。图 3 所对应的吸收峰归属分析见表 4。

由表 4 分析可知,板栗壳乙醇木质素存在芳香环及脂肪链的侧链,含有甲基、羟基和少量的羰基,具有一定的化学活性。

2.8 板栗壳纤维处理前后表面结构观察

未处理和乙酸乙酯处理后的板栗壳纤维的表面结构见图 4 和图 5。在扫描电子显微镜下,原料板栗壳纤维具有较光滑的表面;而用乙醇分离木质素之后,纤维表面出现了细微的层状结构,表

面还附有一些球形的颗粒状物质。

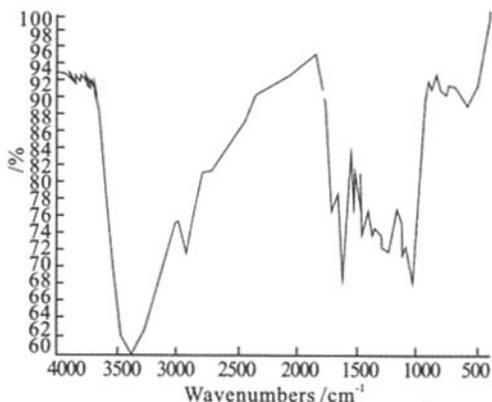


图 3 乙醇木质素的红外光谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of lignin

表 4 乙醇木质素的红外光谱分析表^[8,9]

Table 4 Assignments of FT-IR absorption bands

吸收波数/cm ⁻¹ Absorption bands	吸收峰归属 Assignment
3367	O—H 伸缩振动
2917	甲基、亚甲基、次甲基中的 C—H 伸缩振动
1700	非共轭酮、羧基中 C=O 伸缩振动
1616	芳香环称骨架振动
1516	芳香环称骨架振动
1456	甲基、亚甲基中的 C—H 弯曲振动
1246	芳香环上 C—O 伸缩振动
1043	芳香环上 C—H 面内弯曲振动

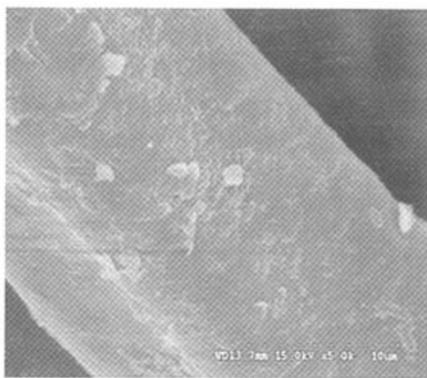


图 4 未处理的板栗壳纤维 SEM 图

Fig. 4 SEM photomicrograph of untreated chestnut shell fiber(×5K)

这种表面结构的变化,是因为木质素主要存在于纤维与纤维之间,并包裹着整根纤维,当木质素被部分溶除,纤维表面便会出现分层现象^[10];纤维素由于在 240℃ 以下不容易被热解,所以,在乙醇分离木质素的过程中,纤维素损失较少^[7]。

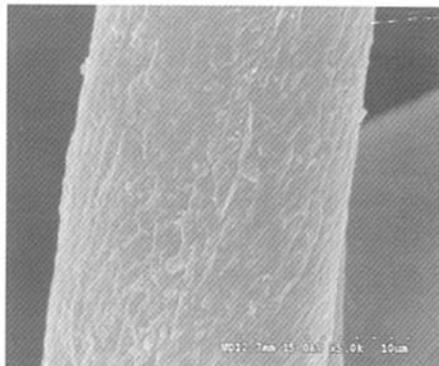


图 5 分离木质素后板栗壳纤维 SEM 图(×5K)

Fig. 5 SEM photomicrograph of chestnut shell fiber after lignin being isolated(×5K)

3 结论

乙醇法分离板栗壳木质素,可以得到高纯度的木质素产品,具有较高的化学活性,可为开发高应用价值的木质素化学产品提供原料;在本提取工艺中,乙醇易于回收利用,成本低;另外,提取木质素后剩余残渣的主要成分为纤维素,可以被继续开发成纤维素产品,或利用生物的方法进一步降解成糖类物质。总之,本研究内容具有一定的推广性,可为废弃农林植物资源的综合利用提供研发思路。

参考文献:

- [1] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [2] 李十中. 生物质工程前沿领域关键技术研究进展[J]. 科技导报,2005,23(5):9~11.
- [3] 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,2004,38(3):20~24.
- [4] 邱卫华,陈洪章. 木质素的结构、功能及高值化利用[J]. 纤维素科学与技术,2006,14(3):52~59.
- [5] 刘书钗. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [6] Xu F, Sun J X, Sun R C, et al. Comparative study of organosolv lignins from wheat straw [J]. Industrial crops and products, 2006, 23:181~193.
- [7] 杨淑蕙. 植物纤维化学(第三版)[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001.
- [8] Sarwar Jahan M, Nasima Chowdhury D A, Khalidul Islam M, et al. Characterization of lignin isolated from some non-wood available in Bangladesh [J]. Bioresource Technology, 2006(in press).
- [9] 张 华. 现代有机波谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [10] 王菊华. 中国造纸原料纤维特性及显微图谱[M]. 北京:中国轻工业出版社,1999.