

研究简报

利用富含木质素的稻草低温重组制备生物石油

王 超¹, 潘京学, 都占魁, 杨正宇^{2*}

(中国科学院理化技术研究所, 北京 100080)

摘要:在构成秸秆类生物质的三大天然高分子结构中, 只有木质素的碳氢氧比 (1:1.3:0.3) 与天然石油的碳氢氧的比 (1:1.6:0.05) 比较接近。本文通过弱酸酸解和纤维素酶酶解对原稻草样品进行前处理, 分别除去了 92.5% 的半纤维素和 72% 的纤维素, 得到富含木质素 (36%) 的样品, 然后在 320℃ 和 10MPa 的条件下低温重组制备汽、柴油馏份油, 即“生物石油”。与稻草低温重组制备的生物石油相比, 长链烷烃的含量 (32.85%) 大大提高, 而醛酮酸等含氧酸的含量 (4.37%) 大幅度降低, 使油的组分更加集中于芳香族化合物和长链烷烃, 从而有利于生物石油进一步的分离, 制备高价值的汽、柴油产品。

关键词:天然高分子; 木质素; 生物石油; 长链烷烃

引言

随着目前世界经济的飞速发展, 化石能源供应也日趋紧张, 由化石能源的使用所造成的污染问题也越来越严重的影响人类的生存环境。世界各国尤其是能源缺乏的发展中国家, 已经把目光投到了可再生的生物质资源。在这里, 我们所说的生物质主要是指农业秸秆、林业的木材、芦苇等草类植物。他们的主要化学成分是纤维素、半纤维素和木质素三种天然高分子化合物。木质素由苯基丙烷结构单元 (即 C_6-C_3 单元) 通过醚键、碳-碳键联接而成的芳香族高分子化合物^[1], 如图 1 所示。

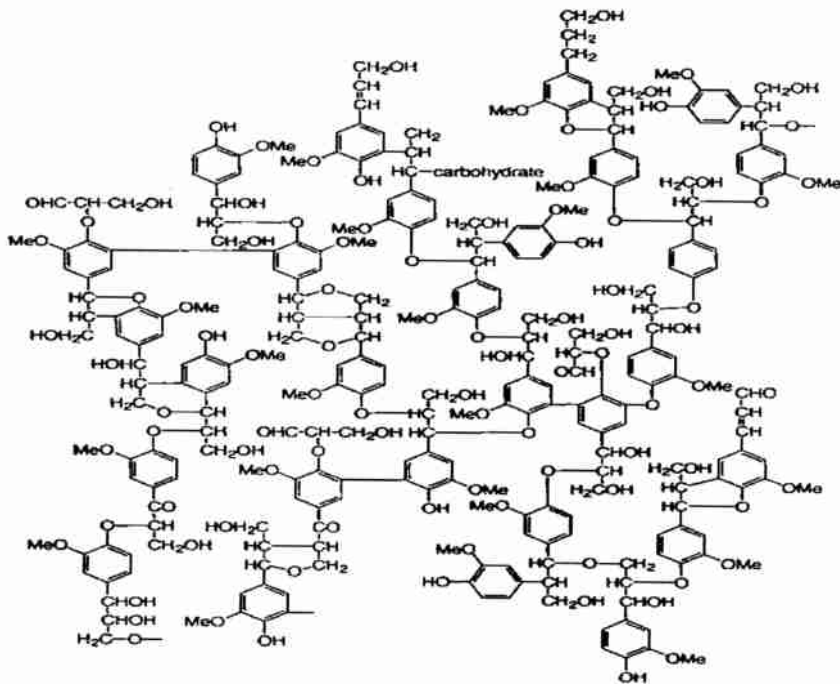
图 1 木质素的结构^[2]

Figure 1 The structure of lignin

基金项目:国家 973 计划资助项目 (2004CB719705);

作者简介: (1979—), 女, 2002 年起在中科院理化所博士学位, 主要从事生物质热转化制备生物石油和可燃气等方面的研究;

* 联系人, E-mail: yang3536@263.net

在构成生物质的三大天然结构中,只有木质素的碳氢氧比(1:1.3:0.3)与天然石油的碳氢氧的比(1:1.6:0.05)比较接近。半纤维素和纤维素中含有较多的氧,如果除去生物质中大量的综纤维素,就可以充分利用生物质内原有碳水化合物大分子和木质素的苯丙烷为单体所形成的天然高分子结构以及烷基、苯基、酚基、甲氧基等化学基团的特点,直接低温重组制备以苯类、酚类和长链烷烃为主的生物石油,其中醛酮酸等含氧物质的含量就会减少,有利于进一步分离,得到更有实用价值的汽、柴油产品。

1 实验原料与方法

1.1 样品的制备

主要是以稻草为例(产自河南信阳的稻草)。先将稻草用水浸泡 1h,将水压干,除去泥土。再将湿的稻草在 35℃下烘干 4h,除去水分。用粉碎机粉碎,筛选粒径为 0.1~0.2mm 的稻草粉末作为实验样品(样品一)。80g 稻草与 400mL(1:5 m/m)的弱酸水溶液(0.3%的盐酸和 0.7%的硫酸的混合物)混合,搅拌均匀,用 1%的盐酸调整 pH 在 4.6 到 4.8 之间(适合纤维素酶的酶解),再加 0.88g 的苯甲酸钠作防腐剂,装入 1000mL 的圆底烧瓶当中,在 70℃下回流 5h,整个反应器内需要持续的搅拌。最后,将混合物均匀的转移到五个锥形瓶当中。

由 *Aspergillus phoenicis* 得到的纤维素酶 6g,溶于 200mL 水中,在 30℃条件下搅拌 15min,过滤得到 100mL 纤维素酶液。将纤维素酶液均匀注入五个锥形瓶中,放入摇床当中摇 2~3 天,转速为 175rpm。之后,抽滤,分离糖液,将剩余的样品在 60℃烘干 16h,得到样品二。该样品中木质素,纤维素,半纤维素和灰分的重量百分含量如下表 1 所示。

表 1 几种不同样品的元素分析
Table 1 The element analysis of different samples

	各组分含量			元素分析				碳氢氧比	热值/(MJ·kg ⁻¹)
	木质素/ %	综纤维素/ %	灰分/ %	N/ %	C/ %	H/ %	O/ %		
稻草	10.99	68.42	16.47	0.84	37.06	5.18	40.45	1:1.7:0.8	12.72
酸解后	13.01	62.52	20.20	0.38	38.15	5.27	36.2	1:1.7:0.75	12.03
样品二	36.9	37.4	25.7	0.47	36.38	4.64	32.81	1:1.5:0.6	13.08
纤维素	—	—	—	—	44.4	6.2	49.4	1:1.6:0.8	15.02
木质素	—	—	—	—	60~66	5~6.5	27.5~35	1:1.7:0.5~1:2.1:0.7	22~25

1.2 实验方法

将 5g 样品二粉末,分别与少量水均匀混合,装入长 100mm,内径为 10mm 的不锈钢密闭反应釜中。该装置最高可承受 25MPa 的压力和 600℃的温度。反应釜以自制的电加热套进行外部加热,从室温加热到 350℃,升温速率为 10℃/min。在反应温度 350℃维持 1h。整个反应过程中,反应釜内的压力变化范围在 10~20MPa 之间。将剩余固体继续进行常压蒸馏,收集 101℃~450℃的馏分,用色质联用仪(Hewlett-Packard 6890)分析其油相的主要组成。

2 实验结果和讨论

2.1 酸解、酶解稻草前后,稻草样品表面和各组分含量的变化

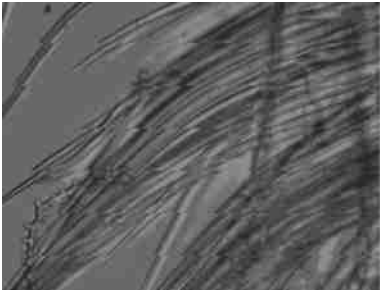
从图 2 看出,酸解后的稻草明显得可以看出长丝状的纤维结构,说明酸解后破坏了稻草原料原有的网状交联的结构,除去了大部分的半纤维素结构,有利于纤维素酶对纤维素的作用。经过酶解之后,样品二的碳氢氧的比也恰好在木质素的碳氢氧的范围内,如表 1 所示。因此,样品二主要是富含木质素的样品。通过紫外分光光度计测量糖液中全糖的浓度为 3.1%,根据计算,相应的半纤维素的转化率为 92.05%。另外,将酶解液通过生物传感器和紫外分光光度计分析,得到酶解液中的葡萄糖和总糖浓度分别为 2.3%和 6.67%。也就是说,有 72%的纤维素被降解。样品二中木质素含量为 36.9%,剩余纤维素以及灰分分别为 37.4%和 25.7%。同时,样品中的氧含量大大降低。这主要是稻草原料中含有大量的纤维

维素和半纤维素,其结构中含有大量的醚键和羟基。



(a) 酸处理前的稻草表面

(a) The surface of untreated rice straw (×1000)



(b) 酸处理后的稻草表面

(b) The surface of rice straw treated by weak acid (×1000)

图 2 弱酸酸解前后稻草表面的变化(×1000)

Figure 2 Changes of the rice straw surface after treated by week acid

2.2 两种样品制备的生物石油各组分的比较

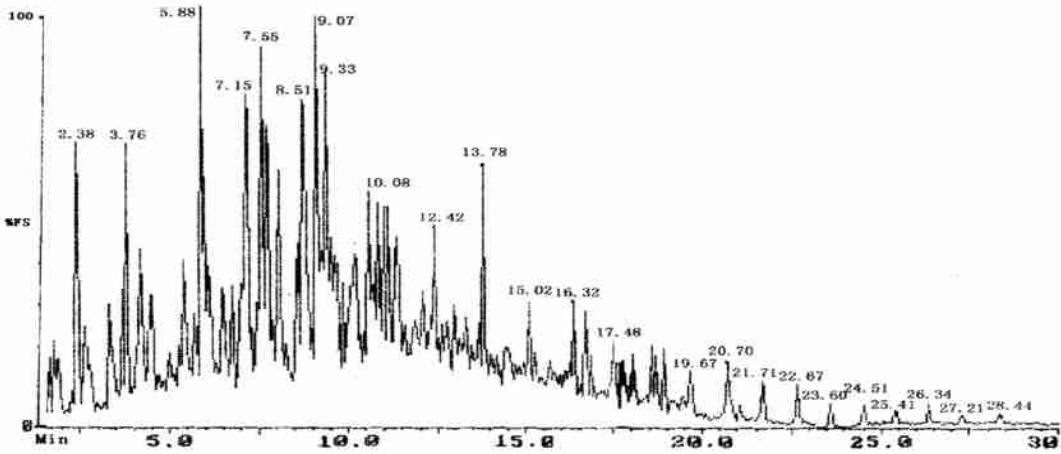


图 3 稻草制备的生物石油的总离子流图

Figure 3 The TIC of the bio-petroleum prepared by rice straw

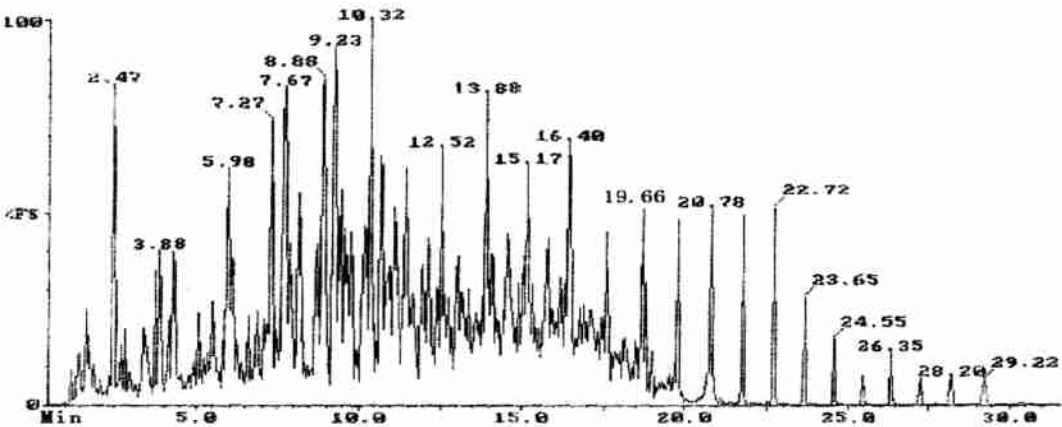


图 4 富含木质素的稻草制备的生物石油的总离子流图

Figure 4 TIC of the bio-petroleum prepared from lignin-rich rice straw

图 3 和图 4 分别是样品一和样品二低温重组所得到的生物石油的总离子流图。从图中可以看出,保留时间在 12min 以前,峰比较复杂,从定性分析的结果可判断主要是酚类和苯类的化合物。而保留时间在 12min 之后,图 4 中长链烷烃的峰更加明显。表 2 和表 3 列出了含量大于 0.1% 的化合物,而样品一制

表 2 原稻草低温重组所制备的生物石油的组分以及含量
Table 2 The analysis of the products of bio-petroleum prepared from rice straw

峰号	保留时间/min	化合物	含量[mol %]
1	1.067	水	2.678
2	1.183	丙酮	2.424
3	1.367	2-丁酮	1.619
4	1.633	苯	0.384
5	1.750	2-戊酮	4.816
6	1.867	2,5-二甲基呋喃	4.415
7	2.384	2-丁烯基环丙烯	4.909
8	2.650	环戊酮	3.365
9	2.767	2,3,3-三甲基-1,4-戊二烯	2.413
10	3.317	环己酮	3.533
11	3.656	1,2-二甲基苯	0.928
12	3.767	1,3-二甲基苯	1.027
13	4.084	4-甲基-2-丁基呋喃	4.572
14	4.167	1,4-二甲基苯	0.909
15	4.456	乙烯基环戊烷	3.139
16	5.367	1-乙基-2-甲基苯	1.744
17	5.884	苯酚	2.975
18	5.950	1,3,5-三甲基苯	0.888
19	6.102	环辛烯	2.191
20	6.734	丁基苯	1.875
21	7.134	2-甲基苯酚	1.705
22	7.551	3-甲基苯酚	1.975
23	7.717	4-甲氧基苯酚	2.926
24	8.034	2-甲基苯唑呋喃	4.415
25	8.717	2,4-二甲基苯酚	0.541
26	9.067	2-乙基苯酚	3.607
27	9.334	萘	2.277
28	9.817	4,7-二甲基苯唑呋喃	4.020
29	10.184	2,3,6-三甲基苯酚	1.737
30	10.534	2-乙基-4-甲基苯酚	3.356
31	10.801	1,4-二甲氧基-2-甲基苯	2.356
32	10.967	十三烯	1.448
33	11.101	1-甲基萘	2.527
34	11.301	2,3-二氢-3,3-二甲基-1H-茚-1-酮	2.796
35	12.417	十四烷	1.145
36	13.784	十五烷	2.303
37	15.084	十六烷	0.802
38	16.318	2,7,10-三甲基-十二烷	0.777
39	16.684	2-丙基-1,1,3-三甲基-环己烯	1.303
40	17.484	十七烷	0.582
41	17.735	茚	0.625
42	18.601	十二烷	0.566
43	18.668	2-十七酮	0.474
44	18.918	9-十八酸	0.948
45	19.668	十七烷	0.493
46	20.701	2-甲基十六烷	0.492
47	21.701	未知物	0.413
48	22.635	未知物	0.010
49	22.668	十五烷	0.379
50	23.602	二十四烷	0.167
51	24.518	二十五烷	0.304
52	25.418	二十六烷	0.188
53	26.335	二十七烷	0.130
54	27.268	二十八烷	0.121
55	28.440	甲基二十八烷	0.102

表 3 富含木质素的稻草低温重组所制备的生物石油的组分以及含量

Table 3 The analysis of the products of bio-petroleum prepared from lignin-rich rice straw

峰号	保留时间/min	化合物	含量[mol%]
1	1.667	丙烷	0.720
2	2.467	苯	3.531
3	3.75	乙基苯	1.340
4	3.884	1,2-二甲基苯	1.455
5	4.184	4-甲基-2-丁基呋喃	0.893
6	4.284	1,4-二甲基苯	0.946
7	4.334	1,3-二甲基苯	0.488
8	5.984	苯酚	4.345
9	7.267	2-甲基苯酚	5.412
10	7.667	3-甲基苯酚	2.433
11	7.717	4-甲基苯酚	1.003
12	8.134	2-乙基苯酚	1.560
13	8.667	萘	2.990
14	8.884	2,4-二甲基苯酚	8.354
15	9.234	3-乙基苯酚	9.720
16	9.417	2,3,6-三甲基苯酚	3.494
17	9.517	2-乙基-4-甲基苯酚	1.135
18	9.734	2,3-二甲基庚烷	2.186
19	10.317	1-乙基-4-甲氧基苯	5.884
20	10.651	2,6-二甲基癸烷	3.872
21	11.401	2,3,6-三甲基癸烷	2.075
22	12.518	十四烷	2.600
23	13.884	2,3-二甲基庚烷	3.872
24	14.034	4-甲基十四烷	2.070
25	14.534	2,3,6-三甲基庚烷	2.070
26	14.884	癸烷	0.104
27	15.168	十二烷	2.133
28	16.401	2,6-二甲基十五烷	2.102
29	16.468	萘	1.660
30	17.551	十八烷	1.466
31	18.601	2-十七烷	0.336
32	18.685	十四烷	2.133
33	18.751	9-十八酸	1.061
34	18.968	2-乙基十七烷	0.340
35	19.751	二十烷	2.081
36	20.785	4-甲基二十烷	2.291
37	21.768	二十二烷	1.923
38	22.718	二十三烷	2.543
39	23.652	二十四烷	1.046
40	24.552	二十五烷	0.662
41	25.452	二十六烷	0.306
42	26.352	二十七烷	0.583
43	27.252	二十八烷	0.418
44	28.820	二十九烷	0.335
45	29.101	三十烷	0.201

备的油中的某些物质,并没有出现在样品二所制备的油中,主要是因为这些物质的含量太低,低于 0.1%。实际上,两种样品制备的生物石油所含组分并不会发生变化,只是含量会不同。例如表 1 中的苯的摩尔含量为 0.384%,在表 2 中为 3.531%;表 1 中的 1,2-二甲基苯的含量为 0.928%,在表 2 中为 1.445%;苯酚在表 1 中的含量为 2.975%,在表 2 中的含量为 4.345%;2,4-二甲基苯酚在表 1 中的含量为 0.541%,而在表 2 中为 8.354%等等,这里的含量都是以所产的生物石油为基准的相对含量。苯以及苯的取代物和苯酚以及苯酚的取代物,其取代基团是甲基、乙基,而不是甲氧基、乙氧基。说明在构成生物质的木质素

(C) 1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

结构中,苯环上甲氧基的氧原子很容易在热解过程中除去,这与以往的文献报道有很大的不同^[3,4]。两种油样品中都含有 C₁₃—C₃₀的长链烷烃,而由样品二得到的生物石油中的长链烷烃的相对含量远远高于样品一所得到的长链烷烃。

将两种油样品分类归纳于表 4,以油样为基准,苯和长链烷烃的相对含量都大大提高,分别为 22.2%,32.8%,而酮类和其它杂环的相对含量大幅度降低至 4.37%。酚类的相对含量基本上没有发生太大变化为 40.63%。这进一步说明综纤维素的降低,有利于降低所制备的生物石油中酮类和含氧酸类化合物的相对含量,对进一步分离制备高价值的汽、柴油产品更加有利。

表 4 生物石油中四类不同组分的含量的对比

Table 4 Content of four types components of bio-petroleum prepared by the two samples

	苯类[mol %]	酚类[mol %]	长链烷烃类[mol %]	酮和其它杂环类[mol %]
样品一	12.8	42.51	11.3	32.54
样品二	22.2	40.63	32.8	4.37

4 结束语

本项研究提供了弱酸酸解和纤维素酶酶解制备富含木质素的生物质的方法。利用这种方法处理的稻草在密闭反应容器内低温重组热转化制备汽、柴油,得到了产物更集中的芳香类和长链烷烃类为主的生物石油,降低了含氧酸类物质的相对含量,有利于进一步分离提纯,制备汽、柴油产品。

参考文献:

[1] 杨淑蕙. 植物纤维化学, 中国轻工业出版社, 2001, 6~7.

[2] Glazer A W, Nikaido H. *microbial Biotechnology*. New York: Freeman W H, 1995, 340.

[3] Karag z S, Bhaskar T. *Fuel*, 2005, 84 ,875~884.

[4] Sipil  K, Kuoppala E, Fagern s L, Oasmaa A. *Biomass Bioenergy*, 1998, 23 (2) : 103~113.

Conversion of Rice Straw Rich in Lignin to Bio-petroleum
at Low Temperature

WANG Chao, PAN Jing-xue, DU Zhan-kui, YANG Zheng-yu
(*Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China*)

Abstract: Among the three natural macromolecules that constitute the biomass like straws and stalks, only lignin has the mole ratio of C, H, O (1:1.3:0.3) closed to that of crude petroleum (1:1.6:0.05). In this paper, rice straw was pretreated by weak acid and cellulase, 92.5% hemicellulose and 72% cellulose were removed. And the sample that contained 36% lignin was further reformed at low temperature (320℃, 10MPa) to obtained gasoline and diesel oil fractions, that is, “bio-petroleum”. Compared with the oil obtained from rice straw, the relative content of long chain hydrocarbons were increased greatly (32.5%), while the relative content of the oxygenous compounds were decreased. So, the components of the oil were concentrated on the benzene and phenolic compounds, which was favor for further separation to obtain gasoline and diesel oil products with high value.

Key words: Natural micromolecule; Lignin; Bio-petroleum; Long-chain alkane