离子液体中降解木质纤维素的研究

王玉鹏 唐向辉 (青岛科技大学鲁中安全环保工程与材料研究院, 山东 淄博 255000)

摘要: 本文首先探讨了纤维素的研究背景, 对纤维素的种类及存在形式进行了详细的描述, 然后对离子液体的分类、合成方法以及纤维素降解方法进行了研究, 纤维素是自然界存储量最多的可再生资源之一, 充分利用丰富的纤维素资源, 发展纤维素工业, 以应对石油资源的日益匮乏, 具有深远的意义。

关键词: 离子液体; 纤维素; 降解; 溶解

纤维素、半纤维素及木质素是构成生物质的主要组成部分, 由于分子间和分子内氢键的相互作用, 三种组分致密的结合在一起, 形成聚合度较高的高分子体系, 导致生物质在常规溶剂中不易溶解, 虽可溶于某些强极性溶剂, 却往往带来环境污染, 成本较高等一系列问题。直到 2002 年 Rogers 等发现室温离子液体能够溶解纤维素, 作为纤维素溶剂, 室温离子液体具有不挥发、性质稳定、极性高, 溶解纤维素时不需活化, 易于回收等优点。

1 研究背景

1.1 生物质

生物质来源广泛, 自然界随处可见的各种有机物质几乎都是生物质。它有两个特有属性, 即可再生和可循环性。纤维素、半纤维素及木质素是构成生物质的主要组成部分。

1.2 纤维素

在自然界中产量丰富, 将其降解糖化后即可直接利用, 或转化为生物乙醇等基础燃料, 作为一种理想的可再生资源, 许多国家, 特别是发达国家, 已将其与其他可再生资源一起列为国家可持续发展的长远规划。微晶纤维素是纤维素的一种, 是经过纯化的、部分解聚的纤维素。一般是由天然纤维素或合成纤维经盐酸水解而成的白色、无臭、无味、无毒、无刺激性的、有多孔微粒组成的结晶粉末。其分子式为: $(C_6H_{10}O_5)_n$, $n \approx 220$, 分子量约 36000, 物质稳定。微晶纤维素作为已经与处理的纤维素, 格外受到研究者的青睐, 对它的研究本身就标志着纤维素研究的进程^[1]。

1.3 半纤维素

作为木质纤维素的重要组成部分, 半纤维素约占其总量的 50%。它是由多种不同类型的单糖组成的多聚体。结构上与纤维微纤维互相连接(多聚于纤维微纤维表面)构成错综复杂的网络。半纤维素广泛存在于生物质中, 并已广泛投入到工业利用中, 在发酵、食品添加剂、药物等行业中贡献极大, 并且对于解决人类即将面临或已面临的能源、粮食及环境等问题均具有深远意义。

1.4 木质素

木质素是一种复杂的酚类聚合物, 相对分子质量较高, 在酸作用下难以水解, 广泛存在于植物的细胞中。其化学结构是由多种醇单体结构单元形成的复杂化合物。

2 离子液体

2.1 离子液体的定义

自 1914 年 P.Walden 等制备出硝基乙基胺, 标志着人类首次合成出离子液体, 从此离子液体正式进入人们的视线。离子液体目前尚无统一定义。实验室经常用到的离子

液体, 习惯上认为, 它是由大分子的阴、阳离子构成, 并在室温下成熔融状态的盐。

2.2 离子液体的分类

根据离子液体的正离子不同分类: 烷基季铵离子(季铵盐类)、烷基季磷离子(季磷类)、1,3-二烷基取代或 N,N-二烷基取代的咪唑离子(咪唑类)、N-烷基取代的吡啶离子(吡啶类)。根据离子液体的负离子不同分类: 一类是卤代盐(包括两种, 一种是阴离子为卤素离子, 另一种是阴离子由卤离子与金属卤化物结合构成, R 为卤素), 另一类通常被称为新离子液体, 可通过改变阴阳离子结构及大小来调节离子液体的极性, 在物质的分离、多相体系的形成、高效液相色谱的固定相方面均有重要应用。这类离子液体正离子部分多为烷基取代的咪唑离子, 负离子部分种类较多。

2.3 离子液体的合成

产品通过核磁氢谱和元素分析进行了检测, 结果显示所合成的咪唑三氟甲烷磺酸离子液体纯度较高, 元素分析结果显示卤代物被完全取代。之后, Seddon 等把烷基咪唑替换成 N-甲基咪唑, 通过一步反应合成了 1-甲基-3-乙基咪唑三氟乙酸盐离子液体。通过一步反应合成的离子液体, 操作简便, 节省成本, 且没有副产物, 产品易纯化。

2.4 间接合成法

间接合成法可以是两步合成, 也可以是多步合成。首先一步反应合成卤代中间产物。但由于多数离子液体化学性质比较活泼, 故合成过程通要在惰性气体保护下操作, 避免离子液体与空气中的水分及氧气接触而生变。对于第二步反应, 通常用 NaY、NH₄Y、AgY 等金属盐进行置换。两步或多步合成法操作麻烦, 步骤多, 耗费大, 且合成过程中阴离子交换反应可能产生等摩尔的无机盐副产物。当一步合成法无法满足合成要求是多采用多步合成法。

2.5 纤维素降解方法

传统的纤维素降解方法是以无机 B 酸、酶、离子交换树脂或金属氯盐为催化剂, 以水为溶剂进行水热降解反应, 但这种非均相反应存在产物结构不均一, 有大量副产物产生, 反应率低等诸多缺点。

2.6 金属氯盐催化降解纤维素

5-羟甲基糠醛(简称 5-HMF)是一种重要的多平台化合物, 是生产多种高附加值化学品的中间体, 如, 5-HMF 可以加氢转化为 2,5-二甲基咪唑, 其燃烧热与汽油接近, 是最具发展前景的生物能源之一。

2.7 无机酸催化降解纤维素

纤维素最传统的降解方式是无机酸催化降解纤维素,

但传统的无机酸催化具有局限性, 因此之后出现了多种新型酸催化剂, 包括: 固体杂多酸、活化分子筛、酸性树脂、酸性功能化离子液体等。

2.8 固体酸催化

相比液体无机酸, 固体酸酸性更强、更易分离、腐蚀性却更小等优点, 是现今酸性催化剂的一大发展方向。常见的固体酸包括: 磁性固体酸、分子筛、酸性树脂和固体杂多酸等。两类催化剂若能结合使用, 制备出金属盐-固体酸催化剂, 有可能取得双向最佳效果。

2.9 酸功能化离子液体催化

酸功能化离子液体是指带有酸性基团的离子液体, 通过对酸性基团的改变使离子液体的酸性可控, 相较于其他种类离子液体, 它对纤维素的溶解性能更好, 近年成为研究热题。以离子液体为溶剂降解生物质及纤维素已成为可再生资源开发与利用的新途径。

3 微波技术

3.1 微波辅助加热及其作用原理

微波化学研究的是微波技术在化学中的应用, 是近年来新兴起的一门交叉学科。微波频率一般在 300MHz~300GHz。传统的加热方式通常利用外部热源、热辐射或热传导对物质加热, 加热速度较慢、热选择性差, 是由表及里的加热方式。而微波加热是由内及外的介质加热方式, 加热速度快, 加热均匀, 热选择性好, 节能高效。为离子液体大量应用于工业生产, 迈出了重要的一步。对于微波的作用原理, 我们可以这样理解。

3.2 微波技术在离子液体合成中的应用

微波能技术作为强化反应的新型手段, 其应用于离子液体溶、降解纤维素的原理是: 极性分子在快速变化的微波磁场下, 不断改变方向, 导致分子的碰撞生热。微波加(上接第 248 页)精确性, 在分析全站仪测量误差的基础上优化测量方案。具体如下: ①针对井下测量环境复杂、不同测量人员专业技术能力差异导致测量结果出现偏差的问题, 测量部门规范矿井井下测量方案。在进行测量时规定必须先布设高级导线然后再布设低级导线, 利用高级导线对低级导线的布设情况进行调整, 同时导线网在布设时采用多网交叉布设的方案, 从而有效地减小横向测量误差; ②针对矿井井下风量、粉尘浓度大、能见度低的情况, 采用在全站仪棱镜处设置大重量的防震球, 在下侧设置基准点, 在测量前需要对准基准点才能进行测量, 从而有效地降低井下环境对测量结果的影响; ③在测量时为了降低人员测量水平对测量结果的影响, 采用多次测量求平均值的方法, 同时采用盘左、盘右测量数值的平均值作为测量结果, 降低测量人员对测试效果的影响; ④针对对中偏心距对测量结果影响大的现状提出了采用偏距法对测量结果进行修正, 同时建立测量的起始测量坐标系, 确保测量结果的稳定性。

3 结束语

针对现有的贯通测量方案测量效率低、精度不足的情况, 本文提出了一种新的巷道贯通测量方案, 对测量过程中的陀螺定向边测量方案精度进行预测和补偿, 根据在井下实际应用表明: ①基于全站仪的巷道贯通测量方案, 将

热升温速度快, 而且分子的不断碰撞本身即可理解为分子级别的搅拌作用。可以极大地提高反应速率、产率和选择性, 而且无需使用溶剂。常见的室温离子液体的合成一般并不用微波或其他特殊加热手段。

3.3 微波辅助在离子液体溶解纤维素中的应用

微波加热法降低污染、提高效率、大大地促进溶解进程, 属于环境友好型技术, 正在受到人们的广泛关注。并被普遍地应用到离子液体溶解降解纤维素的探索之中。纤维素在普通溶剂普通加热条件下难以溶解, 短微波脉冲可大大地加速该过程。采用离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯(C4mimCl)对纤维素的溶解量可高达 25%。

3.4 微波辅助在离子液体降解纤维素中的应用

离子液体作为一种极性溶剂, 定然是良好的微波吸收介质。实验表明, 在微波中的离子液体升温速度可达 10℃/s, 大大地提高了反应的效率, 并且由于自身蒸汽压低的优点, 反应体系压强几乎无变化。

4 结论

本文讨论了离子液体在木质纤维素溶解、降解过程中的应用, 探讨了离子液体对纤维素的溶解机理, 在此基础上对离子液体结构进行设计, 合成多种不同阴离子的烷基咪唑离子液体, 研究微晶纤维素、木屑在不同离子液体中的溶解情况。

参考文献:

- [1] 张雨婷. BiFeO₃ 类 Fenton 体系预处理甘蔗渣及其对纤维素、木质素差异性降解的研究 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2020.
- [2] 周理龙. 纤维素在离子液体中降解转化为 5-羟甲基糠醛的研究 [D]. 浙江: 浙江师范大学, 2013.

导线设置到巷道的内侧, 同时导线的各个边长尽量保持一致, 测量时采用两测回方案, 提升了单程测回的测量精度; ②加测陀螺定向边精度的方案, 能够有效地降低测量过程中的旁折光和水平角累积误差影响; ③全站仪测量方案的综合测量误差约为 0.117m, 满足测量误差不超过 0.2m 的测量需求, 而且由于采用了三架法短边测量方案, 将整个测试过程的测试效率提升了 14% 以上, 极大地提升了矿井井下巷道掘进速度和精度。

参考文献:

- [1] 杨智兴. 矿山测量中井下巷道贯通测量问题研究 [J]. 世界有色金属, 2018(19):32-33.
- [2] 裴亚东. 井下巷道贯通测量精度分析及技术方法 [J]. 能源与节能, 2018(10):159-160.
- [3] 姜宏伟. 矿山测量系统在井下巷道贯通测量中的应用研究 [J]. 矿业装备, 2018(05):56-57.
- [4] 贾冬冬. 煤矿井下巷道贯通测量技术及其精度控制 [J]. 能源与节能, 2018(09):30-32.
- [5] 万红丽. 崇升煤矿井下巷道贯通测量方法与误差分析 [J]. 煤炭与化工, 2018,41(08):19-21.

作者简介:

黄强 (1988-), 男, 汉族, 山西阳泉人, 2015 年 1 月毕业于太原理工大学, 本科, 现为助理工程师。