



纤维素生物质 水解与应用

主编 张晓阳 杜风光 常 春 王林风

XIANWEISU
SHENGWUZHI
SHUIJIE YU
YINGYONG



 郑州大学出版社

纤维素生物质 水解与应用

主编 张晓阳 杜风光 常 春 王林风

XIANWEISU
SHENGWUZHI
SHUIJIE YU
YINGYONG



郑州大学出版社

郑 州

图书在版编目(CIP)数据

纤维素生物质水解与应用/张晓阳等主编. —郑州:郑州
大学出版社, 2012. 12

ISBN 978-7-5645-1154-8

I. ①纤… II. ①张… III. ①纤维素-水解 IV. ①Q539

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 228792 号

郑州大学出版社出版发行

郑州市大学路 40 号

出版人:王 锋

全国新华书店经销

郑州市诚丰印刷有限公司印制

开本:787 mm×1 092 mm 1/16

印张:18.25

字数:435 千字

版次:2012 年 12 月第 1 版

邮政编码:450052

发行电话:0371-66966070

印次:2012 年 12 月第 1 次印刷

书号:ISBN 978-7-5645-1154-8

定价:48.00 元

本书如有印装质量问题,请向本社调换

前言

传统的加工工业是以不可再生资源为原料和能源进行的,面对石油、煤炭、天然气等不可再生资源日益枯竭的现实,当今世界正孕育着一场用生物质可再生资源代替不可再生资源的资源战略大转移。在各种可再生能源中,纤维素生物质是唯一可再生的碳资源,具有取之不尽、用之不竭的物质基础,被普遍认为将会部分替代或补充不可再生资源,成为未来人类赖以生存的重要资源。纤维素生物质作为生物质能的载体,具有多样的转化平台技术。其中,纤维素生物质的水解技术是众多转化技术中应用最广泛、最早实现大规模工业应用的转化技术,具有不可替代的地位。纤维素生物质的各个组分(纤维素、半纤维素和木质素)通过水解转化技术,可以得到众多的平台化合物(如糠醛、5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸、乙醇、乳酸),这些平台化合物可以进一步衍生成众多的新型化工产品、新型能源和新型材料。这些生物质基产品完全能够替代大量的石油基产品,对缓解能源危机、减少温室气体排放、保护生态环境、促进循环经济发展具有十分重要的意义。

本书系统全面、深入浅出、内容新颖且实用,能够进一步促进生物质水解技术的发展和应。本书可供从事新能源、化工、生物工程、材料及相关学科的研究人员和技术人员阅读,也可供高等院校相关专业师生参考或作为教材使用。

本书共分6章。第1章由张晓阳(河南天冠企业集团有限公司)编写,第2章由杜风光(河南天冠企业集团有限公司)编写,第3章、第5章、第6章由常春(郑州大学)编写,第4章由王林风编写(河南天冠企业集团有限公司),全书由杜风光、常春统稿。

本书在编写过程中,参阅了大量的书籍和期刊论文资料,在此向这些专著和论文的作者表示衷心地感谢。同时,编写过程中得到了车用生物燃料技术国家重点实验室开放课题及国家自然科学基金(21176227)的资助,还得到了郑州大学出版社的大力支持和指导,在此表示诚挚的谢意和敬意。鉴于本书内容广泛,相关学科发展迅速,加之作者水平有限,书中难免有疏漏、错误之处,敬请读者批评指正。

编者

2012.7

内 容 提 要

纤维素生物质是一种来源广泛、数量巨大的可再生能源,纤维素生物质的水解是生物质转化利用的重要技术手段。本书主要阐述了纤维素生物质的水解技术及其应用,介绍了纤维素生物质的种类与结构、纤维素生物质的水解技术、纤维素生物质的水解产品及应用。通过理论分析和应用实例,重点介绍了纤维素生物质各组分的水解产物及应用,包括纤维素水解产物(5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸)、半纤维素水解产物(糠醛)、纤维素生物质水解发酵产品(纤维乙醇、生物丁醇、纤维素乳酸、生物质氢气、生物质沼气)以及木质素的制备与应用。

目录

1 导论	1
1.1 纤维素生物质原料的特点	2
1.2 纤维素生物质原料的种类	3
1.3 纤维素生物质的组成	3
1.3.1 纤维素	4
1.3.2 半纤维素	9
1.3.3 木质素	13
1.4 纤维素生物质资源	17
1.4.1 农作物秸秆	17
1.4.2 农产品加工业副产品	18
1.4.3 能源作物	18
1.4.4 林业生物质资源	19
1.4.5 工业纤维和半纤维下脚料	20
1.4.6 城市废弃纤维质资源	21
1.5 纤维素生物质水解利用技术现状	21
1.5.1 纤维素生物质水解技术	21
1.5.2 纤维素生物质水解炼制路线	24
2 纤维素生物质水解技术原理	27
2.1 酸水解	28
2.1.1 浓酸水解	28
2.1.2 稀酸水解	34
2.1.3 其他酸水解方法	49
2.2 纤维素酶水解	54
2.2.1 酶的特性与组成分类	54
2.2.2 纤维素酶	56
2.2.3 纤维素酶水解的工艺过程	65
2.2.4 纤维素酶水解的发展问题	76
2.3 其他新型水解技术	77
2.3.1 超(亚)临界流体水解	77
2.3.2 爆破水解	79

2.3.3	离子液体水解	83
2.3.4	双液相水解	85
3	纤维素水解产物	94
3.1	5-羟甲基糠醛	95
3.1.1	5-羟甲基糠醛的性质	95
3.1.2	5-羟甲基糠醛的生成机制	96
3.1.3	5-羟甲基糠醛的生产工艺	100
3.1.4	5-羟甲基糠醛的应用	106
3.2	乙酰丙酸	107
3.2.1	乙酰丙酸的性质	108
3.2.2	乙酰丙酸的生产原理	109
3.2.3	乙酰丙酸的生产工艺	114
3.2.4	乙酰丙酸的应用	122
4	半纤维素水解产物	131
4.1	糠醛的性质	132
4.1.1	糠醛的物理性质	132
4.1.2	糠醛的化学性质	133
4.2	糠醛的生产原理	134
4.2.1	糠醛的生产原料	134
4.2.2	糠醛生成动力学	135
4.3	糠醛的生产工艺	138
4.3.1	直接法生产糠醛	138
4.3.2	间接法生产糠醛	141
4.3.3	其他糠醛水解工艺	142
4.3.4	糠醛的提取与精制	146
4.4	糠醛的应用	150
5	纤维素生物质水解发酵产品	152
5.1	纤维乙醇	153
5.1.1	乙醇的性质	153
5.1.2	纤维乙醇的生产原理	154
5.1.3	纤维乙醇的生产工艺	156
5.1.4	纤维乙醇的应用	169
5.2	生物丁醇	171
5.2.1	丁醇的性质	171
5.2.2	生物丁醇的生产原理	172

5.2.3	生物丁醇的生产工艺	173
5.2.4	生物丁醇的应用	178
5.3	乳酸	179
5.3.1	乳酸的性质	179
5.3.2	乳酸发酵的原理	180
5.3.3	乳酸发酵的工艺	181
5.3.4	乳酸的应用	187
5.4	生物质氢气	194
5.4.1	氢气的性质	194
5.4.2	生物质制氢的原理	195
5.4.3	生物质制氢的工艺	196
5.4.4	氢的应用	203
5.5	纤维素生物质沼气	205
5.5.1	沼气的性质	205
5.5.2	沼气的生产原理	206
5.5.3	沼气的生产工艺	207
5.5.4	沼气的应用	213
6	木质素制备与应用	223
6.1	木质素的制备	224
6.1.1	木质素的分离	224
6.1.2	木质素的提取	226
6.2	木质素的降解与液化	229
6.2.1	木质素的降解	229
6.2.2	木质素的液化	232
6.3	木质素的应用	235
6.3.1	木质素在化工业中的应用	235
6.3.2	木质素在轻工业中的应用	249
6.3.3	木质素在农业中的应用	257
6.3.4	木质素在石油工业中的应用	261
6.3.5	木质素在建筑业中的应用	264
6.3.6	木质素在其他工业中的应用	267

1 导论

随着全世界对能源需求的迅速增长,大力开发利用可再生能源,减少化石能源消耗,保护生态环境,减缓全球气候变暖,共同推进人类社会可持续发展,已成为世界各国的共识。生物质是人类最早用来获取能源的物质,也是使用最为广泛的能源物质。全球生物质每年所能提供的能源总量可达 3×10^{18} kJ,但现在只有 2% 左右的能量被利用。随着对生物质资源开发利用的不断重视,有研究者预测,到 2050 年生物质可提供年能源消耗量中近一半的能量。

生物质作为可再生资源,其所含能量源自太阳能,在各种可再生能源中,生物质是唯一可再生的碳源,可转化成常规的固态、液态和气态燃料以及其他化工原料或产品。生物质能潜力很大,据预测,在理想状况下,地球上生产生物质的潜力可达到现实能源消费的 180~200 倍。因此开发利用这一能源具有取之不尽、用之不竭的物质基础。目前,生物质能被普遍认为将会部分替代或补充化石能源,成为将来人类赖以生存的重要能源。

1.1 纤维素生物质原料的特点

生物质作为生物质能的载体,主要来源于植物,是包括通过光合作用而形成的各种有机体的总称。纤维素生物质主要指各种植物残体及其利用过程产生的固体废弃物,主要包括农作物纤维下脚料、森林和木材加工工业下脚料、工厂纤维和半纤维下脚料及城市废纤维垃圾等。利用这些可再生的纤维素生物质资源,可以开发生产出许多重要的化工产品和清洁能源。

纤维素生物质属于生物质范畴,具有生物质的特征,主要包括以下特点:

(1) 纤维素生物质蕴藏量巨大 纤维素生物质是可再生的生物质能源。数量巨大、种类繁多的植物为我们提供了大量的纤维素生物质资源。地球上只要有阳光的照射,绿色植物的光合作用就可以进行,纤维素生物质就可以循环再生。

(2) 纤维素生物质资源具有普遍性、易取性 纤维素生物质几乎不分国家和地区,随处存在,其来源广泛,易于获得,尤其是大量的农林废弃物为纤维素生物质能提供了廉价易得的原料来源。

(3) 纤维素生物质能具有清洁性 纤维素生物质能源与化石能源比较,它的硫含量和灰分都较少。如果能够科学合理地加以应用,纤维素生物质能的使用不仅不会污染环境,还可以作为清洁能源,实现二氧化碳的“零排放”。

(4) 纤维素生物质组分高、碳活性高、易燃 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下,纤维素生物质能中的大部分挥发组分可释放出来,而煤在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时才释放出 30% 左右的挥发组分。因此,将纤维素生物质转化成气体燃料较易实现。

(5) 纤维素生物质能的储存与运输 纤维素生物质能源相比于其他可再生能源(如风能、太阳能)是一种可以储存与运输的能源,因此其使用范围较广,受地理环境的影响也相对较小,这给其加工转化以及连续使用带来了方便。

但由于纤维素生物质的能量密度较低,是低品位能源;又由于其质量轻、体积大,会给原料的运输和储存带来不便。这些都是限制纤维素生物质能源大规模开发利用的不

利因素。

1.2 纤维素生物质原料的种类

纤维素生物质原料种类较多,数量巨大,常见的纤维素生物质原料主要有:农作物纤维下脚料、森林和木材加工工业下脚料、工厂纤维和半纤维下脚料及城市废纤维垃圾。

(1)农作物纤维下脚料 农作物纤维下脚料是一大类最常用的纤维素生物质原料。常见的农作物纤维下脚料包括稻草、麦秸、高粱秸秆、玉米秸秆、玉米芯、棉花秆、棉籽壳、花生壳、稻壳等。农作物在收获时会产生大量的秸秆(玉米秸、高粱秸、麦秸、稻草、豆秸和棉秆),农产品在加工中会产生诸如麦壳、稻壳等下脚料,这些都可以作为纤维素生物质原料被开发利用,用于生产燃料乙醇等。目前,我国农村每年的秸秆量约 7×10^8 t,而农副产品加工业的废弃物则高达 8.2×10^7 t。

(2)森林和木材加工工业下脚料 森林和木材加工工业下脚料主要在森林生长和林业生产过程中产生,如在森林抚育和间伐作业中的零散木材、残留的枝叶和木屑等,木材采运和加工过程中的枝丫、锯末、木屑、梢头、板皮和截头等,林业副产品的废弃物(如果壳和果核)。据统计,我国每年可以从林木采伐和木材加工过程中获得约 4×10^7 m³ 的剩余物。

(3)工厂纤维和半纤维下脚料 工厂纤维和半纤维下脚料来源很多,如糖厂的甘蔗渣、造纸厂的废纸浆和纺织厂的废棉花等都是工厂纤维下脚料的主要来源。这些下脚料都是有用的纤维素生物质,具有广泛用途。以甘蔗渣为例,它不仅是一种良好的造纸原料,还可以用来发电,制备多种产品(如木糖醇、糠醛、乙醇)。造纸厂的废纸浆也可以用作生产乙醇、乙酰丙酸等重要化工产品的原料。

(4)城市废纤维垃圾 城镇居民生活垃圾、医院垃圾、商业垃圾和建筑业垃圾等构成城市固体废物。其组成成分比较复杂,受当地居民的平均生活水平、能源消费结构、城镇建设、自然条件、传统习惯以及季节变化等因素影响。城镇居民生活垃圾中有相当一部分是纤维垃圾,其所占的比例随生活水平的提高而日益增加,这部分纤维垃圾可用来生产化工产品和能源的开发。目前,许多国家已将垃圾分类,将得到的纤维垃圾进行回收利用,如美国利用分类回收的纤维垃圾进行乙醇生产。

1.3 纤维素生物质的组成

纤维素构成了植物的细胞壁,对细胞起着保护作用。它的主要有机成分包括纤维素、半纤维素和木质素三部分。细胞壁中的半纤维素和木质素通过共价键联结成网络结构,纤维素束镶嵌在其中。细胞壁的构成示意图如图 1.1 所示。

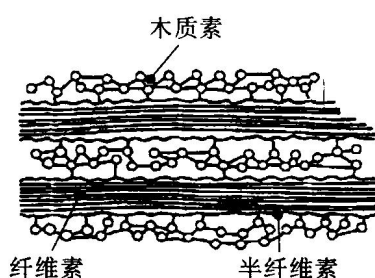


图 1.1 细胞壁的构成示意图

不同种类的纤维素质,其中纤维素、半纤维素和木质素三种主要成分的比例不同。上述组成成分,由于化学结构的不同,其反应特性也不同。通常,纤维素是最多的组成部分,占纤维素质总质量的 40%~50%,半纤维素占 20%~30%,木质素占 20%~30%。因此,根据生物质的组成特性选择相应的能量转化方式十分重要。表 1.1 给出了部分纤维素质生物质的组成。

表 1.1 部分纤维素质原料的基本组成

%

原料	组成		
	纤维素	半纤维素	木质素
麦秸	30	50	15
玉米芯	45	35	15
稻草	25~40	35~50	10~30
硬木	40~55	24~40	18~25
软木	40~50	25~35	25~35
树叶	15~20	80~85	0
报纸	40~45	25~40	18~30

1.3.1 纤维素

1.3.1.1 纤维素的结构

纤维素的结构包括化学结构和物理结构。从化学结构分析,纤维素是天然高分子化合物,是由很多 D-吡喃葡萄糖彼此以 β -1,4 糖苷键连接而成的线形巨分子。其分子结构式如图 1.2 所示。

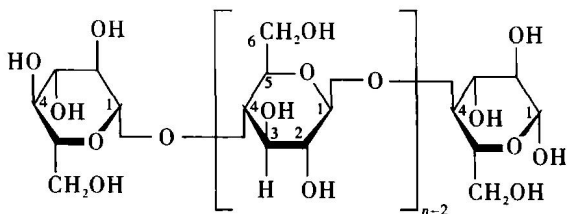


图 1.2 纤维素分子的结构式

纤维素大分子的葡萄糖基都是由 β 糖苷键连接的。由于糖苷键的存在,使纤维素大分子对水解作用的稳定性降低。在酸或高温的条件下与水作用,可使糖苷键断裂,纤维素大分子降解。 β 糖苷键的水解速率比 α 糖苷键小得多,只有后者的三分之一。纤维素完全水解后生成 D-葡萄糖(单体),部分水解则生成纤维二糖、纤维三糖及 n 为 4~10 的低聚糖等。从纤维素分子的结构式可知,纤维素除了头尾两个葡萄糖残基外,中间的残基只含有三个游离的羟基、一个伯羟基、两个仲羟基。它们的反应活性不同。伯羟基不参与分子内氢键的形成,但可在形成相邻的分子间氢键中起作用。

纤维素的化学组成主要由碳(44.44%)、氢(6.17%)、氧(49.39%)三种元素组成。纤维素的化学式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$,这里的 n 为聚合度,表示纤维素中葡萄糖单元的数目,其值一般在 3 500~10 000,纤维素的相对分子质量可达几十万,甚至几百万。根据相对分子质量的测定,天然棉纤维素大约由 15 300 个葡萄糖残基组成,木材纤维素由 8 000~10 000 个葡萄糖残基组成。随着品种来源的不同,纤维素的相对分子质量可在 5 000~2 500 000 变化。由植物纤维原料经过化学处理制成的各类化学浆中的纤维素聚合度下降至 1 000 左右。

纤维素的物理结构是指组成纤维素高分子的不同尺度的结构单元在空间的相对排列,它包括高分子的链结构和聚集态结构。

链结构又称一级结构,它表明一个分子链中原子或基团的几何排列情况,其中又包括尺度不同的二类结构。在一些高分子溶液中制得的纤维素单晶样品,其 X 射线分析结果表明,纤维素的高分子链是在垂直于单晶平面方向上往返折叠排列的。小角 X 衍射研究发现,纤维素分子的纵向上存在平均尺寸为 10~20 nm 的重复单元。因此,推测纤维素链与其他线型高分子聚合物一样具有折叠链结构。20 世纪 60 年代,科学家发现直径 3.5 nm 左右的基元原纤及其周期结构,提出带状盘折的折叠链结构模型。模型中,纤维素分子链通过折叠形成宽为 3.5 nm 的带子,并形成螺旋状。分子链伸直的部分平行于螺旋轴。这样的基元原纤有 3.5 nm×2.0 nm 左右的矩形横截面,原纤之间由氢键结合。

聚集态结构又称二级结构,指高分子整体的内部结构,包括晶体结构、非晶体结构、液晶结构、取向结构,它们是描述高分子聚集体每个分子之间是如何堆砌的,称为第三次结构。如山折叠链规整堆砌而成的晶体、相互交缠的线团结构等。

纤维素的聚集状态,即所谓纤维素的超分子结构,就是形成一种由结晶区和无定形区交错结合的体系,结晶区与结晶区之间有无定形区,结晶区与无定形区之间是逐渐过渡的,没有明显的界线。每一结晶区称为微晶体,按照胶束结构学说称之为胶束,也有称

为微胞或小粒。在无定形区,纤维素链分子排列的规则性较差,但不是如液体状态一样完全无秩序,而是有相当的规则性,一般取向大致与纤维轴平行,不过排列较不整齐、结合较为松弛而已。由于纤维素链分子很长,故一个纤维素分子可穿过几个结晶区和无定形区。结晶区和无定形区之间的比例、结晶完善程度,随纤维素种类的不同而不同,并且在纤维的不同地方,也多少有些不同。纤维素纤维除结晶区和无定形区外,还含有许多空隙,空隙的大小一般为100~10 000 nm,最大的达10 000 nm。

在纤维素中存在着化学组成相同,而单元晶胞不同的同质多晶体(结晶变体),常见的结晶变体有五种,即纤维素Ⅰ、纤维素Ⅱ、纤维素Ⅲ、纤维素Ⅳ和纤维素Ⅴ,其中纤维素Ⅰ是天然的。这五种晶体各有其不同的晶胞结构,并可由X射线衍射、红外光谱、拉曼光谱等方法分析鉴定。

1.3.1.2 纤维素的物理性质

(1)对水的吸附 纤维素具有吸湿性。干的纤维素置于大气中,它能从空气中吸收水分达到一定的水分含量。纤维素自大气中吸取水(或水蒸气)时称为吸附,当降低分压而放出水(或水蒸气)时称为解吸。纤维素吸附水这一现象影响到纤维素纤维的许多重要性质。例如,纤维的强度和电化学性质也会发生变化。

纤维素吸附水的内在原因:纤维素链分子中的部分游离羟基是极性基团,易于吸附极性的水分子,并与吸附的水分子形成氢键结合。纤维素吸附水,并经干燥后,可观察其X射线图发现没有变化,说明吸附水只发生在无定形区内,结晶区并没有吸附水分子;结晶区中的氢键没有破坏,链分子的有序排列也没有改变。因此,吸附水量的多少随纤维素无定形区所占质量分数的提高而增大。

影响纤维素吸附水的因素:吸附温度、空气的相对湿度、纤维素纤维种类的不同等。因吸附是放热反应,故反应温度高不利于吸附,温度太高还易使水分挥发,不利于吸附,而利于解吸。相对湿度大的空气中水蒸气含量大,与纤维素接触的水蒸气多,则吸附水分也多。在温度和湿度一定时,纤维素生物质对水的吸附能力主要取决于半纤维素所占的质量分数,因半纤维素有支链,排列不整齐,是无定形物质,其吸水性较好,而纤维素的无定形区则成为次要因素。

(2)润胀和溶解

①纤维素的润胀 纤维素纤维的润胀分为有限润胀和无限润胀。有限润胀是指纤维素吸收润胀剂的量有一定限度,其润胀的程度亦有限度。有限润胀又可分为结晶区间的润胀和结晶区内的润胀。无限润胀是指润胀剂可以进到纤维素的无定形区和结晶区发生润胀,但并不形成新的润胀化合物,因此对于进入无定形区和结晶区润胀剂的量并无限制。润胀剂的无限进入,必然导致纤维素的溶解,所以无限润胀就是溶解,必然形成溶液。纤维素在溶解前必然先经过润胀阶段,而发生何种润胀,主要取决于润胀剂的性质,如要发生无限润胀,除了与润胀剂的性质有关,还与润胀剂的用量有关。

纤维素的润胀剂多是有极性的,因为纤维素上的羟基本身是有极性的。通常水或LiOH,NaOH,KOH,RbOH,CsOH等的水溶液均可作为纤维素的润胀剂,磷酸也可以导致纤维润胀。在显微镜下观察纤维的外观结构和反应性能,常通过滴入磷酸把纤维润胀后

进行观察比较。其他的极性液体(如甲醇、乙醇、苯胺、苯甲醛)也出现类似的现象。一般来说,液体的极性越大,润胀的程度越大,但上述几种液体引起的润胀程度都比水小。

②纤维素的溶解 纤维素的溶解是天然纤维素进行加工成(产)品的核心问题。纤维素在普通的溶剂中不发生溶解,只有在纤维素溶剂中才会溶解。传统的纤维素溶解方法有铜氨法、黏胶法和醋酸法。由于传统方法在生产过程中会产生二氧化碳、氨等有害物质,造成环境污染,正逐渐被新的方法所代替。

一些新型的纤维素溶剂体系开始受到人们的关注。在新型的无机溶剂体系中,主要有碱/尿素或硫脲/水体系。新型的无机溶剂体系溶解能力强,工艺流程简单,且所用的尿素、硫脲无毒,可回收循环使用,是一种绿色的、适合工业化的溶剂体系。但其溶解纤维素的条件苛刻,且有副产物纤维素氨基甲酸酯产生。新型的有机溶剂体系种类较多,包括多聚甲醛/二甲基亚砷(PF/DMSO)体系、四氧化二氮/二甲基甲酰胺(N_2O_4 /DMF)体系、二甲基亚砷/四乙基氯化铵(DMSO/TEAC)体系、氨/硫氰酸铵(NH_3/NH_4SCN)体系、氯化锂/二甲基乙酰胺(LiCl/DMAc)体系、胺氧化物体系[N-甲基氧化吗啉(NMMO)]、离子液体溶解体系等。其中NMMO体系被认为是目前较有前途的纤维素有机溶剂,也是目前能真正实现工业化生产且前景可观的一种溶剂。近年来,离子液体溶剂正逐渐成为纤维素溶解领域的研究热点,开发溶解性更好、操作更简便、制作周期更短的新型离子液体溶解体系,将会是未来纤维素溶解的一个大方向。

(3)热降解 纤维素物理降解方法有热降解、辐射降解、机械降解等,在此仅介绍热降解。

纤维素在受热时产生聚合度下降,在大多数情况下,纤维素热降解时发生纤维素的水解和氧化降解,严重时还会产生纤维素的分解,甚至发生碳化或石墨化。纤维素降解、分解和石墨化的过程是分步进行的。据研究大致可分为四个阶段:第一阶段,纤维素物理吸附的水进行解吸,温度范围为 $25\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$;第二阶段,纤维素结构中某些葡萄糖基开始脱水,温度范围为 $150\sim 240\text{ }^{\circ}\text{C}$;第三阶段,纤维素结构中糖苷键开始断裂,一些碳-氧单键和碳-碳单键也开始断裂,并产生一些新的产物和低相对分子质量的挥发性化合物,温度范围为 $240\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$;第四阶段,纤维素结构的残余部分进行芳环化,逐步形成石墨结构,温度范围在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上。

1.3.1.3 纤维素的化学性质

(1)纤维素的降解 纤维素的降解形式有不同的类型,不同的目的对纤维素的降解需求不同。如碱纤维素老化时,降解作用控制着最终产品的性能,而在其他的条件下,有时不希望纤维素发生降解。因此,有必要进一步认识纤维素降解的类型。

①酸性降解 纤维素大分子的糖苷键对酸的稳定性很低,在适当的氢离子浓度、温度和时间下,纤维素发生水解降解。

当完全水解时,最终产物为D-葡萄糖。在高温下无酸存在时,纤维素也可以发生水解,只是水解速率很慢,加入无机酸后,水解速率加快。在温和的条件下,水解后得到水解纤维素(聚合度降低的纤维素;当 n 降至200以下时,呈粉末状)。在稀酸和高温下水解时,生成的单糖可进一步分解。因此,在只有水的条件下高温水解,水解液也是酸性

的,而且水解产生的有机酸还可引起水解催化作用而加速水解。

②碱性降解 纤维素中 β -糖苷键在碱性介质中较为稳定,但在高温作用下可进行碱性水解,反应十分复杂。首先是末端基开环成醛式,在碱的作用下转变为酮式,引起纤维素从末端基一个接一个地脱掉葡萄糖基,并进行一系列的异构化反应。此外,在碱性溶液中,即使在温和的条件下,纤维素也能发生剥皮反应。所谓剥皮反应是指在碱的影响下,纤维素具有还原性末端基的葡萄糖会逐个掉下来,直到产生纤维素末端基转化为偏变糖酸基的稳定反应,而掉下来的葡萄糖基在溶液中最后转化为易变糖酸,并以其钠盐的形式存在。

③氧化降解 纤维素容易发生氧化反应的原因是因为它的每个D-葡萄糖的C2、C3、C6位存在醇羟基。当受到空气、氧气、漂白剂之类的氧化作用时,根据条件不同,相应生成醛基、酮基或羧基,形成氧化纤维素。氧化纤维素的结构与性质和原来的纤维素不同,随使用氧化剂的种类和条件而定。在大多数情况下,随着羟基的被氧化,纤维素的聚合度也同时下降,这种现象称为氧化降解。但有些氧化过程纤维素聚合度并不一定下降。

④微生物降解 纤维素受微生物酶的作用后,使纤维素的聚合度下降发生降解作用。在工业应用中,为了加快酶水解纤维素的速率和提高降解效果,通常需要对纤维素生物质进行预处理。此外,利用生物技术的手段,寻找开发高效的微生物酶一直是纤维素生物质领域内的热门课题。

(2)酯化和醚化 纤维素大分子的每个葡萄糖中含有三个醇羟基,因羟基的存在会使纤维素发生各种酯化或醚化反应,通过这些反应可以很大程度上改变纤维素的性质,能够生成许多有价值的纤维素衍生物。大多数纤维素的酯化或醚化反应都是在多相介质中完成的。为了提高纤维素的酯化程度,事前必须对纤维素进行润胀处理,润胀后使大分子间的相互作用变弱,有利于反应试剂向纤维素各链节的扩散。预润胀可以在浓碱液中进行,也可以在冰醋酸、硫酸或磷酸介质内进行。

①酯化反应 纤维素的酯化反应是指在酸催化作用下,纤维素分子链中的羟基与酸、酸酐、酰卤等发生酯化反应。纤维素酯类根据与其反应酸的种类不同可分为有机酸酯和无机酸酯。

纤维素无机酸酯是指纤维素分子链中的羟基与无机酸(如硝酸、硫酸、磷酸)进行酯化反应的生成物,而其他强酸(如高氯酸、氢卤酸)不能直接酯化纤维素。常见的无机酸酯有纤维素硝酸酯和纤维素硫酸酯,其中以纤维素硝酸酯(也称硝化纤维)应用最广,用于制造火药、爆胶、电影胶片 and 硝基清漆等。它是由纤维素经不同配比的浓硝酸和硫酸的混合酸硝化制得。

纤维素有机酸酯是指纤维素分子链中的羟基与有机酸、酸酐或酰卤反应的生成物,主要有纤维素甲酸酯、纤维素乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素丁酸酯、纤维素乙酸丁酸酯、高级脂肪酸酯、芳香酸酯和二元酸酯等。有机酸中只有甲酸能直接酯化纤维素并得到相当高取代度的酯,其他有机酸的取代度低,甚至在其他有机酸的沸点温度起反应其取代度也较低;但是这些有机酸转变成酸酐却能酯化纤维素,而且取代度高。另外,在有机酸与纤维素的酯化反应中一般用无机酸或盐(如高氯酸镁)作为催化剂。

②醚化反应 纤维素的醚化反应是指纤维素的醇羟基能与烷基卤化物或其他醚化剂在碱性条件下起醚化反应生成相应的纤维素醚。例如甲基纤维素的制造,纤维素先与碱作用形成碱纤维素,然后与硫酸二甲酯作用生成一甲基纤维素、二甲基纤维素和三甲基纤维素。它们的甲氧基的质量分数相应为 17.01%、32.6% 和 45.58%,实际上经过多次甲基化也很难达到完全甲基化(45.58%)的程度。工业上常用的另一种纤维素醚是羧甲基纤维素(CMC),它是由一氯乙酸与碱纤维素作用而得到的。

纤维素醚的种类有很多,如丙基纤维素、丁基纤维素、羟乙基纤维素、乙烯基纤维素、丙烯基纤维素、苯甲基纤维素以及纤维素的混合醚(如乙基丁基纤维素、乙基己基纤维素)等都已制得,纤维素醚各种改性产品广泛应用于制药业。

(3)化学改性 纤维素的化学改性主要是通过纤维素上的羟基,特别是具有乙二醇结构的羟基($-\text{OH}$)的接枝共聚反应和纤维素的交联反应来实现。纤维素化学改性的范围很广,如自由基型或离子型的接枝共聚反应;在热、光、辐射线或交联剂的作用下,纤维素链间形成共价键,产生凝胶或不溶物,形成酯的交联反应。实现包括防火耐热、耐微生物、耐磨损、耐酸以及纤维素的湿强度、黏附力和对染料吸收性能的改善。此外,在纤维素的葡萄糖基环 C2、C3、C6 原子上的羟基目前可以实施个别取代,从而合成了结构、性能非常特殊的纤维素化合物。

定点选择性取代技术首先利用纤维素葡萄糖基环 C2、C3、C6 原子上的羟基反应活性的不同,用特殊的化学试剂作为保护官能团先与葡萄糖基环上的羟基反应,然后用含酯基、醚基以及其他化学基团与葡萄糖基环上剩余的羟基反应,最后通过水解等化学方法去掉保护官能团,从而得到只在 C2、C3、C6 原子上的某个或某两个羟基被取代的有特殊性能的纤维素衍生物。定点选择性取代技术可能会导致纤维素相对分子质量的减少,即纤维素的降解。若先用异氰酸苯酯或甲硅烷基与葡萄糖基环上的羟基反应,则会减少纤维素分子的降解。

(4)生物改性 纤维素的生物改性是利用酶的作用处理纤维素,主要应用于造纸行业。利用的酶主要是纤维素酶和半纤维素酶,可以在不损害纤维强度的前提下改善纸浆的滤水性能,降低打浆能耗,还可以改善成纸的某些强度性质,改善浆料的碱溶解度、脱墨、预漂、助漂等。

1.3.2 半纤维素

1.3.2.1 半纤维素的结构

与纤维素结构不同,半纤维素不像纤维素那样,仅有 D-葡萄糖基相互以 β -1,4 连接方式形成直链结构的均一聚糖的单一形式。半纤维素既可成均一聚糖也可成非均一聚糖,还可以由不同的单糖基以不同连接方式连接成结构互不相同的多种结构的各种聚糖,故半纤维素实际上是一群共聚物的总称。在植物细胞壁中,它位于许多纤维素之间,好像是一种填充在纤维素框架中的填充料。凡是有纤维素的地方,就一定有半纤维素。

半纤维素是来源于植物的聚糖类,它们分别含有一种或几种糖基,如 D-木糖基、