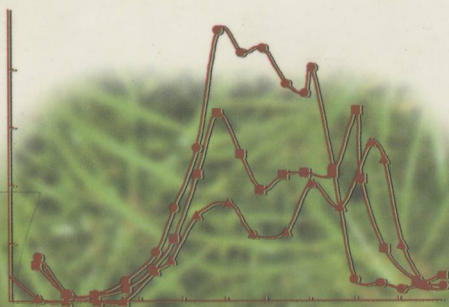


东北林业大学出版基金资助出版

木材超临界 萃取工程

中国林业青年科学家著作丛书

钱学仁 著 李坚 审



东北林业大学出版社

中国林业青年科学家著作丛书

木材超临界萃取工程



东北林业大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

木材超临界萃取工程/钱学仁著. -哈尔滨: 东北林业
大学出版社, 1999. 11

(中国林业青年科学家著作丛书)

ISBN 7-81008-950-1

I. 木… II. 钱… III. 木材水解-乙醇-萃取-研究 IV.
TQ351.37

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 61119 号

责任编辑: 袁俊琦

封面设计: 曹 晖

中国林业青年科学家著作丛书

木材超临界萃取工程

Mucaì Chaolinjie Cuiqu Gongcheng

钱学仁著 李坚审

东北林业大学出版社出版发行

(哈尔滨市和兴路 26 号)

黑龙江龙科印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 7.625 字数 190 千字

1999 年 11 月第 1 版 1999 年 11 月第 1 次印刷

印数 1—500 册

ISBN 7-81008-950-1

S·214 定价: 20.00 元

内容提要

本书重点阐述了木材超临界萃取原理与工程的最新研究成果,主要内容有:木材的化学转化与利用,超临界流体技术基础,木材超临界流体加工评述,木材超临界萃取实验技术,木材亚-超临界萃取过程特性,木材亚临界萃取选择分离,木材超临界萃取高度液化技术等。

本书可供从事化工、轻工、林产化工、木材科学与工程及制浆造纸工程等工作的研究人员、工程技术人员,以及高等院校有关学科专业的教师、高年级学生、研究生学习和参考。

序

能源和化学品是世界各国经济和社会发展的重要物质基础,随着世界经济和社会的飞速发展,人类对能源和化学品的需求不断增加。目前,全球的能源和化学品结构已无法可持续地支撑这种需求。1993年10月在韩国汉城召开的《第五届国际能源会议》指出:按现已探明的储量和需求推算,石油只可开采40年,天然气只可开采60年,煤炭也只可开采230年左右。而且,这些化石燃料本身又是重要的化工原料。

此外,对化石资源掠夺式的开发利用所造成的日益严重的环境问题也正在引起国际社会的共同关注。化石燃料的开发利用是大气污染的主要根源,它排出大量的 SO_2 、 CO_2 、 NO_x 和烟尘。 SO_2 与空气中的水蒸气化合而生成的硫酸和亚硫酸烟雾,不但对人体、动植物和金属等产生直接的危害,而且还会形成大面积的酸雨,造成土壤酸化、肥力降低、森林退化、农业减产的严重后果。据报道,近年来酸雨在中国呈急剧蔓延之势,危害面积占国土面积的28%,一些城市如重庆、贵阳、长沙、南昌、南京等地,几乎“逢雨必酸”。全国每年因酸雨造成的直接经济损失高达140多亿元。 CO_2 是大气中浓度最高的“温室气体”, CO_2 浓度增加会产生明显的温室效应,导致地球升温,将会对人类产生灾害性后果。联合国气象组织发出这样的警告:如果大气中 CO_2 浓度继续增加并使地球升温,到2050年,海平面将平均上升30~50 cm,70%的海岸线将被淹没,沿海近30亿人口将受到威胁。 NO_x 对人体和动植物

也有害,而且会对大气中保护生物圈不受紫外线侵害的臭氧层起破坏作用,有的地域上空已经形成了很令人担忧的臭氧洞。

上述可见,能源和化学品的供给正面临着环境与发展的双重压力和挑战。开发与环境相协调的并且有益于人类社会可持续发展的能源和化学品的原料资源及配套加工技术,业已成为具有前瞻性的、战略性的重大科技问题之一。从长远观点看,以可再生的木材资源替代化石资源生产能源和化学品,是 21 世纪人类的一种必然抉择。

过去,人们在进行木材及生物质转化能源和化学品研究时,多采用一些常规的处理方法,如液化、气化、炭化、水解等,这些方法转化效率一般较低。在当前我国天然林资源保护工程全面启动的形势下,木材资源的供给态势将发生根本性变革。要实现木材资源的可持续利用,除了扩大培植人工用材林外,必须积极开发创造木材高效加工新技术和新产品,提高木材资源综合利用率。

木材超临界萃取是一项新颖高效的木材化学加工技术,是当今国际林产化学工业领域的研究热点和前沿课题之一,具有广阔的开发应用前景。该技术可充分利用木材“三剩物”及“次、小、薪”材,全面提高木材资源的综合利用率,更好地适应可持续发展战略和天然林资源保护工程的实施。

该书著者钱学仁博士孜孜以求,希希以冀,在国家自然科学基金的资助下,在国内首次开展木材超临界萃取转化能源和化学品的研究工作,取得了一些具有前沿性、开创性和高水平的研究成果,填补了国内在该领域的研究空白。在此研究工作的基础上,撰写了《木材超临界萃取工程》一书。

该书在简要介绍木材资源的化学转化和超临界流体技术等基础知识后,综合评述了木材超临界流体加工的研究现状、技术特点及发展趋势。分别在间歇高压釜和半连续萃取装置上,对木材及其组分在乙醇-水介质中的亚-超临界萃取过程特性和转化规律进行了研究,包括萃取过程参数的影响、萃取过程模型的建立、产

物特性的分析与表征、木质素萃取过程动力学和局部化学、木材萃取过程中微观结构的变化等,并首次尝试采用均匀设计优化木材超临界萃取过程参数,取得了一系列创新性的丰硕成果。研究指出:通过温度、压力及流体组成等参数的调控,可实现木材组分的选择萃取和高度液化或糖化等不同工程目的的转化途径。这些成果可为木材资源的优化配置与高效利用提供必要的理论指导和科学依据,也为今后木材超临界萃取技术的工艺理论研究和产业化开发应用奠定了坚实的基础。

该书的几个显著特点可归纳为:宏观讨论与微观剖析相结合;常规测试技术与现代分析手段相结合;定性阐述与定量表征相结合;静态分析与动态描述相结合;理论研究与工程实践相结合。

总之,著者立足前沿,着眼现实,通过多学科交叉渗透和多技术融合,就木材超临界萃取加工的工艺与理论进行了较深入系统的研究,阐明了木材的超临界加工特性和转化规律。这对合理高效地利用木材资源,对开发创造与环境协调的可再生能源和材料,对保障可持续发展战略和天然林资源保护工程的实施,对林产工业的科技创新等均具有十分深远的重要意义。毋庸置疑,木材超临界萃取加工必将成为人与自然和谐迈向 21 世纪的曙光技术之一。有鉴于此,我欣然为该书作序,并诚恳推荐给全国广大同仁,相信诸君一定能从中得到收获和启迪。

李 坚

1999 年 5 月 8 日

前 言

在人口不断增加,资源日趋减少,而对能源和化学品的需求持续增长的当今世界,人类正面临着严峻挑战。作为现代工业重要支柱的煤炭、石油和天然气等化石资源储量有限,总有一天要枯竭。加之其开发利用会对环境造成污染和破坏,其供应不同程度地受世界政治形势的制约而不可靠。因此,以可再生资源替代化石资源生产能源和化学品成为世人关注的前瞻性和战略性研究课题之一。

近年来,人们对生物资源的开发利用表现出越来越浓厚的兴趣。木材资源是生物资源的重要组成部分,而且具有其他生物资源所不具备的一些特点,如蓄积量大、分布面广、较为集中、易收集和运输、可实现集约化加工等,因而受到特别关注。

木材是由纤维素、半纤维素和木质素三种主要组分构成的,其中纤维素占45%~50%,半纤维素占15%~25%,木质素占20%~30%。此外,木材中还含有2%~10%的抽提物。研究结果表明,木材资源经过一系列物理的、化学的和生物的转化加工,若不考虑生产成本,可以衍生目前石油化工生产的全部产品。

现有多种木材资源转化方法,有的转化率低、选择性差、产品附加值低,有的过程复杂、条件苛刻。针对上述情况,作者依据超临界流体所独有的强溶解力、高贯通性及其物性受压力和温度等调控敏感的相态特征,对木材超临界萃取的工艺与理论进行了比较全面系统的考察和研究,并在此基础上撰著了本书。

木材超临界萃取工程,简而言之,就是以可再生的木材及其他各种农林生物质资源为加工对象,以超临界流体技术为理论基础,以超临界流体(或近临界流体)萃取为技术手段,以替代不可再生

的石油、煤炭和天然气等化石资源生产能源和化学品为最终目标的工艺过程。有鉴于此,本书共分为8章,第1章简明介绍了木材的化学组成、木材的化学转化、木材组分的利用和木材利用对大气环境的影响等背景知识;第2章概要介绍了超临界流体的相态特征、超临界萃取过程中的相平衡模型、夹带剂在超临界萃取中的作用、超临界萃取的典型工艺流程及其利用、超临界化学反应和超临界流体色谱等方面的内容;第3章综合评述了木材超临界流体加工技术的研究现状和开发潜力;第4章至第8章重点阐述了作者所取得的研究成果,内容包括木材超临界萃取实验技术、木材亚超临界萃取过程特性、木材亚临界萃取选择分离、木材超临界萃取高度液化、总结与展望等。作者抛砖引玉,希望本书所反映的内容和成果能引起广大读者的浓厚兴趣,吸引更多的同行加入到该工程技术的研究和开发之列。如果真能这样,作者将感到无比欣慰。

书中的研究成果,是作者在尊师李坚教授的深切关怀和悉心指导下,开展国家自然科学基金资助项目《木材超临界流体解离机理》(批准号39670591)研究过程中取得的。他对本书的选题立项、实验研究及撰著工作各个环节给予了全面具体的指导和审改,倾注了大量心血。木材在半连续装置上的超临界萃取实验是在大连理工大学碳资源综合利用教育部开放研究实验室进行的,并得到胡浩权教授的大力支持和帮助。此外,在研究和写作过程中,还得到校内外许多老师和朋友们的关心和帮助。在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,加之时间仓促,疏漏和错误之处在所难免,敬请读者不吝指正。

著 者

1999年1月

目 录

1 木材的化学转化与利用	(1)
1.1 木材的化学组成	(1)
1.1.1 高分子物质	(1)
1.1.2 低分子物质	(2)
1.1.3 木材组分在细胞壁中的分布	(3)
1.2 木材的化学转化	(3)
1.2.1 木材的热转化	(5)
1.2.2 木材的糖化	(8)
1.2.3 木材的顺序选择分离	(9)
1.3 木材组分的利用	(11)
1.3.1 纤维素	(11)
1.3.2 半纤维素	(12)
1.3.3 木质素	(14)
1.3.4 抽提物	(15)
1.4 木材利用对大气环境的影响	(18)
2 超临界流体技术基础	(21)
2.1 超临界流体的特征	(21)
2.1.1 超临界流体	(21)
2.1.2 超临界流体的 $P-V-T$ 性质	(23)
2.1.3 超临界流体的传递特性	(25)
2.2 超临界萃取的基本原理	(26)
2.3 超临界萃取相平衡模型	(28)

2.3.1	稠密气体模型·····	(29)
2.3.2	膨胀液体模型·····	(30)
2.3.3	经验模型·····	(31)
2.3.4	计算机模拟·····	(31)
2.4	夹带剂在超临界萃取中的应用·····	(32)
2.4.1	夹带剂的作用与机理·····	(32)
2.4.2	非极性夹带剂·····	(34)
2.4.3	极性夹带剂·····	(35)
2.4.4	伴有反应的超临界萃取·····	(39)
2.4.5	夹带剂的选择·····	(39)
2.5	超临界萃取的特点、流程与装置·····	(41)
2.5.1	超临界萃取技术的特点和发展趋势·····	(41)
2.5.2	超临界萃取的典型流程·····	(42)
2.5.3	超临界萃取装置及其实用化·····	(45)
2.6	超临界萃取技术的应用·····	(47)
2.6.1	食品工业·····	(49)
2.6.2	香料工业·····	(52)
2.6.3	医药工业·····	(54)
2.6.4	石油工业·····	(56)
2.6.5	煤炭工业·····	(57)
2.6.6	陶瓷工业·····	(59)
2.6.7	环境工程·····	(59)
2.6.8	高分子材料合成·····	(63)
2.6.9	气凝胶和超细粉体制备·····	(64)
2.6.10	化学工业·····	(66)
2.7	超临界化学反应·····	(66)
2.8	超临界流体色谱·····	(69)
3	木材超临界流体加工评述·····	(71)
3.1	林产化学工业·····	(72)

3.1.1	木材中低分子物质的萃取分离·····	(72)
3.1.2	木材热解及其产物的分离·····	(76)
3.1.3	木材的水解和糖化·····	(80)
3.1.4	活性炭的再生·····	(82)
3.2	制浆造纸工业·····	(85)
3.2.1	木材脱木质素和制浆·····	(85)
3.2.2	制浆废液中某些组分的提取和分离·····	(97)
3.2.3	纸浆厂污泥的处理·····	(98)
3.2.4	废纸中粘性物质和有毒物质的去除·····	(100)
3.2.5	木材和纸浆的化学成分分析·····	(102)
3.3	木材工业·····	(104)
3.3.1	改善木材的渗透性·····	(104)
3.3.2	木材的材色处理·····	(105)
3.3.3	木材的防腐处理·····	(106)
3.3.4	制造木塑复合材(WPC化)·····	(110)
3.3.5	改性木材废料的脱毒·····	(111)
3.3.6	人造板中甲醛含量的分析·····	(111)
4	木材超临界萃取实验技术·····	(114)
4.1	试材的采集、加工及其化学成分分析·····	(114)
4.2	乙醇-水二元混合物的临界参数·····	(115)
4.3	半连续萃取实验·····	(116)
4.3.1	实验装置与流程·····	(116)
4.3.2	实验方法·····	(117)
4.3.3	萃取液的分析·····	(118)
4.3.4	基础数据处理·····	(118)
4.4	间歇萃取实验·····	(120)
4.4.1	实验装置与方法·····	(120)
4.4.2	萃取液中总酚的测定·····	(121)
5	木材亚-超临界萃取过程特性·····	(122)

5.1	木材萃取过程动态分析	(122)
5.1.1	压力对萃取过程的影响	(122)
5.1.2	水对萃取过程的影响	(128)
5.2	木材与纤维素萃取过程比较	(136)
5.3	木材萃取与木材干馏	(140)
5.4	木材萃取过程的热效应	(143)
5.5	木材亚-超临界萃取过程模型	(147)
5.6	小结	(150)
6	木材亚临界萃取选择分离	(152)
6.1	非等温萃取结果	(152)
6.1.1	水对萃取结果的影响	(152)
6.1.2	压力和溶剂流速对萃取结果的影响	(156)
6.2	等温萃取结果	(159)
6.3	木质素萃取过程动力学	(162)
6.3.1	基本方程式的建立	(162)
6.3.2	动力学参数的求取	(164)
6.3.3	萃取时间的估算	(165)
6.4	木质素萃取过程的局部化学	(166)
6.5	木材萃取过程中超微结构的变化	(170)
6.6	萃取木质素的表征	(173)
6.6.1	溶解性试验	(174)
6.6.2	GPC 分析	(175)
6.6.3	FTIR 分析	(178)
6.6.4	$^1\text{H-NMR}$ 分析	(180)
6.6.5	热分析(TGA、DSC、TMA)	(183)
6.7	残留纤维素的表征	(189)
6.7.1	化学分析	(189)
6.7.2	热分析	(190)
6.7.3	X 射线衍射分析	(190)

6.7.4	FTIR 分析	(195)
6.7.5	固体 NMR 分析	(195)
6.8	小结	(199)
7	木材超临界萃取高度液化	(201)
7.1	影响因子分析	(201)
7.1.1	温度(压力)	(201)
7.1.2	时间	(206)
7.1.3	溶木比	(207)
7.1.4	木材树种	(209)
7.2	萃取物的 GC-MS 分析	(210)
7.2.1	实验方法	(211)
7.2.2	分析结果	(211)
7.3	木材液化过程参数的优化	(213)
7.3.1	均匀设计简述	(214)
7.3.2	实验结果	(215)
7.4	小结	(216)
8	总结与展望	(217)
	参考文献	(220)

1 木材的化学转化与利用

1.1 木材的化学组成

木材由高分子物质和低分子物质组成。构成木材细胞壁的主要物质是三种高聚物——纤维素、半纤维素和木质素，它们占木材质量的 97%~99%。热带木材中高聚物的质量分数略低，约为 90%。在高聚物中以多糖居多，占木材质量的 65%~75%。除高分子物质外，木材中还含有少量的低分子物质。

1.1.1 高分子物质

纤维素是木材的主要组分，约占木材质量的 50%，可以简单地表述为一种线性的由 β -D 葡萄糖组成的高分子聚合物。它在木材细胞壁中起骨架作用，其化学组成和超分子结构对木材性质和加工性能有重要影响。

半纤维素是细胞壁中与纤维素紧密联结的物质，起粘结作用，主要由己糖、甘露糖、半乳糖、戊糖和阿拉伯糖等中性单糖组成，有的半纤维素中还含有少量的糖醛酸。其分子链远比纤维素的短，并具有一定的分支度。阔叶材中含有的半纤维素比针叶材的多，而且组成半纤维素的单糖种类也有区别。

木质素是木材组成中的第三种高分子物质。其分子构成与多糖的完全不同，是由苯基丙烷单元组成的芳香族化合物。针叶材中含有的木质素多于阔叶材，并且针叶材与阔叶材的木质素结构也有不同。在细胞形成过程中，木质素是沉积在细胞壁中的最后一种高聚物，它们互相贯穿着纤维，起强化细胞壁的作用。

一般来说，阔叶材中纤维素和半纤维素的质量分数高于针叶

材，而木质素的质量分数较针叶材低。木材中所含有的三种高分子物质——纤维素、半纤维素和木质素质量分数如表 1.1 所示。

表 1.1 木材中高分子物质的质量分数

针叶材中的高分子物质			阔叶材中的高分子物质		
纤维素/%	半纤维素/%	木质素/%	纤维素/%	半纤维素/%	木质素/%
42±2	27±2	28±3	45±2	30±5	20±4

1.1.2 低分子物质

低分子物质仅占木材质量的一小部分，但它们有些具有生理活性和药用价值，有些是高附加值的化学品，因此在木材综合利用中占有重要的地位。

木材的低分子物质主要包括以下一些化合物：

1.1.2.1 有机物

1. 芳族（酚）化合物。芳族化合物中最重要的一类化合物是单宁，分为水解单宁和凝缩单宁。此外还有芪、木酯素（旧称立格南）、黄酮类及其衍生物。

2. 萜烯化合物。这是来源于异戊间二烯的一类范围较广的化合物，由两个或多个异戊间二烯单元可以合成单、倍半、二、三、四和多萜烯化合物。

3. 酸。木材中饱和的与未饱和的高级脂肪酸大部分是以它们相应的酯和甘油（脂肪和油）或高级醇（蜡）的形式存在。乙酸以酯基的形式联结在半纤维素分子中。二羧酸和羟基羧酸主要以钙盐的形式出现。

4. 醇。木材中的脂肪族醇主要以酯基化合物的形式存在，属于甾族化合物的芳基甾醇主要以甙的形式存在。

1.1.2.2 无机物

木材燃烧后无机物成为灰分。木材中灰分的质量分数一般为 0.3%~1.0%。已知木材的灰分中含有下列一些元素：硫（S）、

磷 (P)、钾 (K)、钙 (Ca)、镁 (Mg)、铁 (Fe)、锰 (Mn)、锌 (Zn)、硼 (B)、铜 (Cu)、钼 (Mo) 等。

我国主要木材的化学组成请参见文献 1~3。必须指出,各种木材的化学组成常因木材树种、生长地域和生长部位的不同而发生变异,即使同种同株树木也有差别,如树干与树枝、正常木与应力木的化学组成有差异。木材在生长过程中,随着树龄的增长,由幼龄材发育成为成熟材时,构成木材细胞壁的主要化学成分也发生变异。

1.1.3 木材组分在细胞壁中的分布

纤维素、半纤维素和木质素是构成木材细胞壁的主要物质,纤维素起骨架作用,半纤维素起粘结作用,木质素起硬固作用,在细胞壁中它们纵横交错,排列和组合复杂,其分布是不均匀的。Fengel 在前人研究的基础上,计算出云杉早材和晚材管胞壁中纤维素、半纤维素和木质素的分布(见表 1.2)。从表中数据可见,木质素约占复合胞间层的 60%,纤维素约占 14%,半纤维素约占 27%。在次生壁 2 中,纤维素占壁层的 59%,半纤维素占 14%,木质素占 27%,这三种组分主要集中分布在次生壁 2 中。此壁层最厚,其体积分数在早材中占 73%,在晚材中占 82%。

表 1.2 云杉早材和晚材管胞壁中化学组分的分布

区域	壁层	纤维素		半纤维素		木质素	
		壁层	总纤维素	壁层	总半纤维素	壁层	总木质素
早材	复合胞间层	13.9	4.1	27.1	20.6	59.0	26.8
	次生壁 1	36.4	8.9	36.4	23.2	27.2	10.4
	次生壁 2	58.5	87.0	14.4	56.1	27.1	62.8
晚材	复合胞间层	13.7	2.5	27.4	15.0	58.9	18.4
	次生壁 1	34.6	5.2	34.6	15.6	30.8	7.9
	次生壁 2	58.4	92.3	14.5	69.4	27.1	73.7

注:次生壁 1 相当于 S_1 ,次生壁 2 相当于 $S_2 + S_1$,表中单位为%。

1.2 木材的化学转化

木材和生物质的转化通常有两种可能的方式:一种是木材非