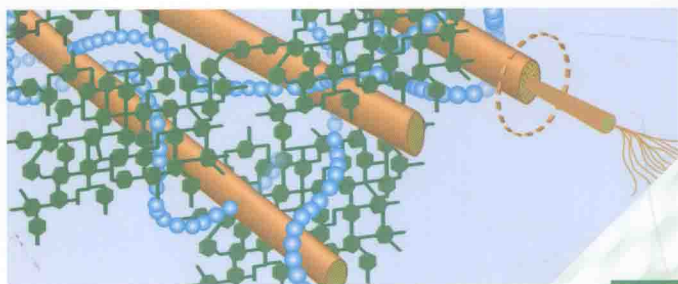


生物质组分热裂解

PYROLYSIS OF BIOMASS COMPONENTS



王树荣 骆仲浹 著



科学出版社

生物质组分热裂解

Pyrolysis of Biomass Components

王树荣 骆仲浚 著



科学出版社

内 容 简 介

生物质是唯一可用于大规模制取液体燃料的含碳可再生能源资源,通过生物质热化学转化高效制取生物质基液体燃料将极大缓解我国石油供应短缺的局面,有助于我国能源结构的优化和生态环境的保护。本书以著者多年的科研成果为基础,借鉴国内外同行的大量研究工作,从生物质组分角度出发对生物质热裂解原理进行了系统阐述。首先介绍了生物质的组分分布及其基本结构和特性,继而分别针对三大组分,详细讨论了工况参数对组分热裂解的影响,探讨了基于动力学模型、产物生成途径和分子层面理论模拟的组分热裂解机理。在此基础上,进一步探讨了组分交叉耦合,生物质内无机盐、抽提物,以及外加催化剂对热裂解行为的影响规律。最后叙述了不同种类生物质的热裂解行为及热裂解液化特性,并介绍了基于分子蒸馏分离的生物油分级改性的最新研究成果。

本书可作为从事生物质能研究和应用的相关人员的参考书,同时也可作为相关专业高年级本科生和研究生的教材和参考书。

图书在版编目(CIP)数据

生物质组分热裂解=Pyrolysis of Biomass Components/王树荣,骆仲洪著. —北京:科学出版社,2013. 11

ISBN 978-7-03-039144-5

I. ①生… II. ①王…②骆… III. ①生物燃料-研究 IV. ①TK6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 271357 号

责任编辑:耿建业 刘翠娜 / 责任校对:李 影

责任印制:张 倩 / 封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 11 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2013 年 11 月第一次印刷 印张:14 3/4 插页:8

字数:333 000

定价:78.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

能源是人类社会赖以生存和发展的基础,纵观人类社会的发展历史,文明的每一次重大进步都伴随着能源的改进和更替。能源问题已成为当今世界的核心问题,我国是目前世界上最大的发展中国家,同时也是世界上主要的能源生产国和消费国,经济的快速发展需要能源的持续供应,而且随着经济规模的持续快速增长,对能源的整体需求也与日俱增。然而,以煤炭、石油和天然气等一次化石能源为主的能源结构,使得我国的能源安全与生态环境受到诸多威胁。首先,化石能源供应日趋紧张,进口趋增,加重了能源安全隐患;其次,化石能源使用所带来的环境污染问题也不容忽视,如温室气体排放量剧增、酸雨和 PM2.5 粉尘的危害也日渐凸显。能源短缺与环境污染一直是我们必须直面的两大难题。相比煤炭等化石能源,生物质是一种清洁可再生的能源资源,同时具有二氧化碳净零排放的特点。我国的生物质资源非常丰富,储量巨大,但目前利用程度不高,急待开发利用。因此大力发展生物质资源的清洁能源化利用,对于建设资源节约型和环境友好型社会具有重要意义。

我国化石能源呈现典型的富煤缺油的局面,近几年通过大量进口原油来弥补国内石油消费量的高增长,石油进口对外依存度已经超过了 50%,如果能将我国资源量丰富的生物质通过一定方式转化成液体燃料,将会极大缓解我国石油供应短缺的局面。生物质是唯一可用于大规模制取液体燃料的含碳可再生资源资源,热化学转化和生化转化是当前生物质制取液体燃料的两种主要技术。生物质快速热裂解液化作为一种主流的热化学转化技术,可将固体生物质高效转化成易储存、易运输、能量密度较高的液体燃料——生物油。生物油可直接作为燃料在锅炉中使用。然而,由于生物油存在水分含量高、含氧量高、黏度大、热值低、pH 低、成分复杂和性质不稳定等缺点,限制了其作为高品位动力液体燃料的应用。解决这一问题的关键有两点:第一是深入分析生物质热裂解机理,掌握热裂解规律,从而试图实现生物油生产过程的源头可控;第二是加强生物油后续改性研究,如生物油的催化加氢、催化裂化和催化酯化等提质改性技术,将分散式生物质热裂解液化和集中式生物油提质改性相结合,从而获得具有动力燃料品质的液体燃料。本书作者从事生物质热裂解机理及生物质热裂解液化制取高品位液体燃料等方面研究十几年来,希望能够把自己积累的一些研究成果和经验总结出来与国内外同行进行交流,借此书抛砖引玉,为我国生物质能的快速发展尽绵薄之力。

本书共分 7 章,以生物质三大组分为脉络,从基础到专精逐层阐述了生物质组

分热裂解液化涉及的系统理论知识。首先从木质纤维素类生物质的结构入手,简述了生物质的组分分布和结构特征,详细介绍了纤维素、半纤维素和木质素的基本结构、理化性质,以及研究中常用的模型化合物种类、特点及相应的提取方法,抽提物和无机盐的组成和性质。进而从第2章到第4章采用独立篇幅分别介绍了纤维素、半纤维素和木质素三大组分的热裂解机理,从热裂解的基本过程出发,阐述不同因素对组分热裂解的影响,探讨了基于动力学研究、产物形成途径和分子层面理论模拟的组分热裂解机理。第5章和第6章则充分阐述了组分的交叉耦合、无机盐和外加催化剂的添加对生物质组分热裂解过程的影响。最后在第7章叙述了不同种类生物质的热裂解行为以及热裂解液化特性,并介绍了基于生物油分离的分级提质改性的最新研究成果。其中,骆仲泐教授负责本书第1章和第3章的撰写,王树荣教授负责本书其他章节的撰写并全文统稿。

本书是以作者多年的一线科研成果为基础,结合众家之所长,以科研中的研究思路为叙述主线,循序渐进地表述热裂解机理研究中的诸多知识点和侧重点,能够使领域内同行在阅读的过程中快速掌握其中蕴含的研究思路、研究方法、主要结论和拓展点,为后续的研究工作奠定良好的基础。同时,本书合理的架构体系和逐层递进的阐述方式也可作为相关专业高年级本科生和研究生的教材和参考书。

作者经历了生物质热裂解研究从国外引进到发展成为国内热门研究领域的全过程,在此领域的工作积累离不开浙江大学能源清洁利用国家重点实验室的诸多同事的支持和鼓励,尤其是岑可法院士对生物质能研究领域的长期指导和关怀。同时也非常感谢国家自然科学基金委员会、科技部和教育部等对作者在生物质能领域研究提供的项目资助,所取得的部分成果也反映在本书相关章节中。也感谢曾经共事过的已毕业或尚在求学的博士生和硕士生,尤其是他们的博士学位论文和硕士学位论文成果极大地丰富了本书内容,正是因为他们的努力,才使得我们的生物质热裂解液化研究越来越系统、越来越深入。最后,诚挚感谢郭秀娟、茹斌、蔡勤杰、林海周、王琦、李信宝、尹倩倩、朱玲君、王誉蓉等在文献资料收集、插图编排和文字校对上所提供的大力帮助。

作者虽然力求准确反映生物质热裂解的相关工作和成果,从开始写作到完稿足足历时两年多,并经过多次精简和修改,使得本书日趋完善,但书中不免存在不当或疏漏之处,诚请有关专家和读者批评指正,以便在后续版本中继续加以改进完善。

著 者

2013年8月于求是园

目 录

前言

第 1 章 生物质的组分及其特性	1
1.1 生物质组分	1
1.1.1 生物质的成分分析	1
1.1.2 生物质的组分分布	2
1.2 纤维素	4
1.2.1 纤维素的结构	5
1.2.2 纤维素的特性	6
1.2.3 纤维素模化物及纤维素的提取	7
1.3 半纤维素	8
1.3.1 半纤维素的结构	9
1.3.2 半纤维素的特性	10
1.3.3 半纤维素模化物及半纤维素的提取	11
1.4 木质素	13
1.4.1 木质素的基本结构	14
1.4.2 木质素的特性	16
1.4.3 木质素模化物及代表性木质素的提取	18
1.5 抽提物	22
1.6 无机盐	23
1.6.1 无机盐的组成	23
1.6.2 无机盐的洗除	25
1.7 生物质原料中的水分	27
参考文献	27
第 2 章 纤维素热裂解	31
2.1 纤维素热裂解基本过程	31
2.1.1 纤维素热裂解概述	31
2.1.2 纤维素主要糖类模化物的热裂解	35
2.2 不同因素对纤维素热裂解行为的影响	36
2.2.1 反应温度的影响	37
2.2.2 停留时间的影响	39

2.2.3 酸洗预处理的影响	40
2.2.4 其他因素的影响	42
2.3 纤维素热裂解反应动力学模型	44
2.3.1 一步全局反应模型	44
2.3.2 两步反应模型	45
2.3.3 多步综合反应模型	47
2.4 活性纤维素	48
2.4.1 活性纤维素的获取与表征	48
2.4.2 不同因素对活性纤维素性质的影响	50
2.5 基于产物生成的纤维素热裂解机理	53
2.5.1 左旋葡聚糖的生成机理	54
2.5.2 5-羟甲基糠醛和糠醛的生成机理	55
2.5.3 乙醇醛和 1-羟基-2-丙酮的生成机理	56
2.5.4 小分子气体产物的生成机理	57
2.6 计算化学在纤维素热裂解机理中的应用	57
2.6.1 纤维素单体热裂解的模拟	58
2.6.2 纤维二糖、纤维三糖热裂解的模拟	61
2.6.3 具有周期性结构的纤维素晶体热裂解的模拟	61
参考文献	62
本章附表	68
第3章 半纤维素热裂解	72
3.1 半纤维素热裂解基本过程	72
3.1.1 基本糖结构单元的热裂解	72
3.1.2 木聚糖等聚糖模化物的热裂解	74
3.1.3 提取半纤维素的热裂解	76
3.1.4 木聚糖与半纤维素基本糖结构单元的热裂解对比	76
3.2 不同因素对半纤维素热裂解行为的影响	79
3.2.1 反应温度的影响	79
3.2.2 停留时间的影响	80
3.2.3 其他因素的影响	81
3.3 半纤维素热裂解机理	81
3.3.1 半纤维素热裂解反应动力学模型	81
3.3.2 基于产物生成的热裂解机理	84
3.3.3 基于分子层面的半纤维素热裂解机理	87
参考文献	90

本章附表	95
第 4 章 木质素热裂解	97
4.1 木质素热裂解基本过程	97
4.1.1 概述	97
4.1.2 具有木质素典型官能团的模化物热裂解	98
4.1.3 不同木质素的热裂解	102
4.2 不同因素对木质素热裂解行为的影响	108
4.2.1 反应温度的影响	110
4.2.2 停留时间的影响	115
4.2.3 其他因素的影响	116
4.3 木质素热裂解机理	117
4.3.1 木质素热裂解反应动力学模型	117
4.3.2 基于产物生成的木质素热裂解机理	119
4.3.3 基于分子层面的木质素热裂解机理	124
参考文献	125
本章附表	129
第 5 章 组分交叉耦合热裂解	131
5.1 组分的交叉对比对组分热裂解的影响	131
5.1.1 纤维素与半纤维素交叉对比对热裂解行为的影响	132
5.1.2 纤维素与木质素交叉对比对热裂解行为的影响	134
5.1.3 半纤维素与木质素交叉对比对热裂解行为的影响	137
5.2 组分耦合热裂解	138
5.2.1 组分配比生物质的热失重过程	138
5.2.2 组分配比对生物质热裂解产物分布的影响	141
5.3 洗涤纤维的热裂解行为研究	144
5.3.1 不同洗涤纤维的热裂解行为研究	145
5.3.2 不同洗涤纤维的热裂解产物析出分布	148
5.4 抽提物对生物质热裂解的影响	150
5.4.1 抽提物热裂解行为	150
5.4.2 抽提物对生物质热裂解的影响特性	150
参考文献	153
本章附表	155
第 6 章 生物质组分选择性热裂解	156
6.1 无机盐对生物质组分热裂解的影响	156
6.1.1 无机盐添加对生物质组分热裂解动力学的影响	156

6.1.2 无机盐添加对纤维素热裂解产物分布的影响	160
6.2 分子筛催化剂对生物质组分热裂解的影响	162
6.2.1 分子筛催化剂的特性及分类	162
6.2.2 微孔分子筛催化剂对生物质组分的催化热裂解	164
6.2.3 介孔分子筛对生物质组分的催化热裂解	172
6.3 金属氧化物对生物质热裂解的影响	174
6.3.1 金属氧化物的结构特性	174
6.3.2 金属氧化物对生物质组分的催化热裂解	174
参考文献	175
本章附表	179
第7章 生物质热裂解	181
7.1 生物质热裂解概述	181
7.2 不同种类生物质的热裂解过程	182
7.2.1 林业类生物质热裂解	183
7.2.2 农业类生物质热裂解	185
7.2.3 草本类生物质热裂解	186
7.2.4 水生类生物质热裂解	187
7.2.5 不同种类生物质热裂解产物对比	188
7.3 生物质快速热裂解液化	189
7.3.1 生物质快速热裂解液化反应过程	190
7.3.2 不同因素对生物质快速热裂解液化的影响规律	190
7.4 生物油分级催化改性	200
7.4.1 生物油分子蒸馏高效分离	202
7.4.2 生物油分子蒸馏馏分提质改性	206
参考文献	218
附录1 作者在该领域发表的代表性学术论文	223
附录2 作者在该领域指导的代表性学位论文	224
彩图	

第 1 章 生物质的组分及其特性

1.1 生物质组分

生物质从广义角度是指直接或间接利用光合作用形成的有机物质,包括所有动物、植物和微生物,以及由这些有生命物质派生、排泄和代谢的有机质。狭义的生物质则往往指农林业生产加工领域中涉及的如薪柴和秸秆等农林废弃物。其中,木质纤维素类生物质是生物质能利用过程中最受关注的对象,也是本书的主要研究对象。

1.1.1 生物质的成分分析

生物质主要由碳、氢、氧三种元素组成,三者总含量一般在 95%以上,此外还含有少量的氮元素和硫元素,一般认为氮元素和硫元素来自于残留在细胞生长初期原生质内的蛋白质^[1]。表 1-1 列出了林业类生物质中的樟子松和花梨木、农业类生物质中的稻秆和稻壳、草本类生物质中的竹子和象草以及海洋类生物质中的海藻等几种典型生物质的成分分析结果。不同种类生物质的固定碳和挥发分含量相差不大,而灰分含量在各种类之间存在明显差异,以樟子松、花梨木为代表的林业生物质的灰分含量最低,而农业类生物质的灰分含量较高。生物质中除了碳、氢、氧、氮、硫外,还含有一定量的无机金属元素,包括钾、钙、钠、镁、铝、铁、铜等,它们主要以无机化合物的形式存在。在所有生物质中,钾和钙的含量明显高于其他元素,钾元素在秸秆等一些草本生物质原料中含量较高,而钙元素在木材和经济类

表 1-1 不同种类生物质的工业分析和元素分析

生物质	M _{ad} /%	A _{ad} /%	V _{ad} /%	FC _{ad} /%	Q _{b,ad} /(MJ/kg)	C _{ad} /%	H _{ad} /%	N _{ad} /%	S _{ad} /%	O _{ad} /%
樟子松	13.90	0.30	73.74	12.06	18.84	45.92	4.41	0.10	0.03	35.34
花梨木	13.45	0.35	71.07	15.13	17.07	44.32	4.88	0.16	0	36.84
稻秆	11.21	16.12	61.36	11.31	13.87	36.89	3.44	1.19	0.20	30.95
稻壳	12.30	12.26	60.98	14.46	14.57	40.0	3.66	0.53	0.13	31.12
竹子	5.40	3.68	75.70	15.22	17.54	45.32	2.51	0.82	0.04	42.23
象草	8.21	2.44	73.09	16.26	16.65	44.45	4.68	0.31	0.16	39.75
海藻	16.30	10.09	60.39	13.22	12.65	34.17	3.84	2.16	1.04	32.40

作物中含量较高。另外,即使化学成分相似也有可能存在生物质外观和反应特性的差异。

1.1.2 生物质的组分分布

对于木质纤维素类生物质,纤维素、半纤维素和木质素是生物质的三大主要组分,共同构成了植物细胞壁的主要成分。如图 1-1 所示,这些主要组分不均匀地分布在细胞壁内形成了骨架物质、缔结物质和硬固物质。纤维素分子排列规则且聚集成束,组成强韧性的“微纤维”,是植物细胞壁的骨架物质,其中的间隙被非结晶的缔结物质半纤维素和硬固物质木质素填充^[2]。纤维素和半纤维素或木质素分子间的结合主要依赖于氢键,而半纤维素和木质素之间除氢键外,还存在着共价键的结合,从而致使木质纤维素类生物质原料中提取的木质素会粘连少量的碳水化合物^[3]。除此之外,生物质中还含有可被极性或非极性有机溶剂提取的游离化合物,统称为抽提物,属于非结构性成分,主要包括蜡、脂肪、树脂、丹宁酸、淀粉和色素等^[4]。同时,生物质中还含有少量的无机金属盐,主要为碱金属盐和碱土金属盐。生物质整体的物理化学行为与纤维素、半纤维素和木质素以及少量的抽提物和无机盐的组成和含量等密切相关。

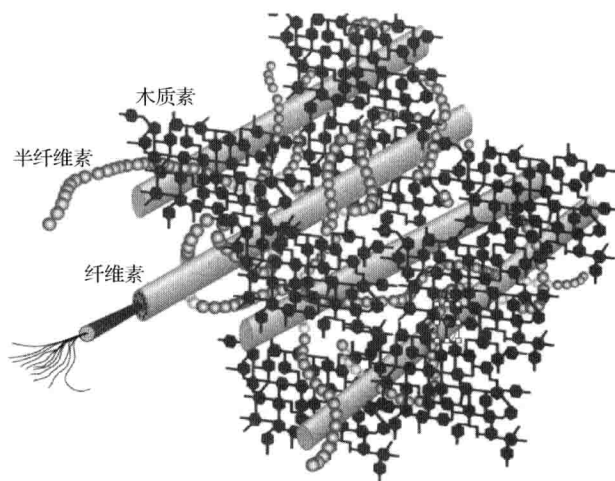


图 1-1 生物质的组成结构

生物质中纤维素、半纤维素和木质素的含量受生物质种类影响较大,其中纤维素含量可达 40%~80%,半纤维素则为 15%~30%,木质素含量一般为 10%~25%^[5]。各组分的定量通常采用一系列的酸性或碱性溶剂通过萃取依次去除某一种组分并称量计算得到各组分的含量。在组分的定量分析方法中,最常用的是范式组分分析法^[6]。

将选定的生物质磨碎筛分后得到一定粒径的样品,按图 1-2 所示流程进行组分提取。首先将生物质用中性溶液洗涤,溶去并脱除蛋白质和脂肪类等成分(NDS),得到中性洗涤纤维(NDF),其主要含有纤维素、半纤维素、木质素和灰分;随后用酸性溶液洗涤去除半纤维素得到酸性洗涤纤维(ADF),其主要含有纤维素、木质素和灰分;接着用 72%^①的硫酸溶液洗涤溶去纤维素得到强酸洗涤纤维(SADF),其成分主要为木质素和少量的不溶酸灰分;最后将剩余的残渣在马弗炉烧尽木质素后得到不溶酸灰分。称量各步骤的残渣质量,然后通过差减计算就可得出生物质中三大组分分布以及蛋白质、脂肪类抽提物和不溶酸灰分的含量。

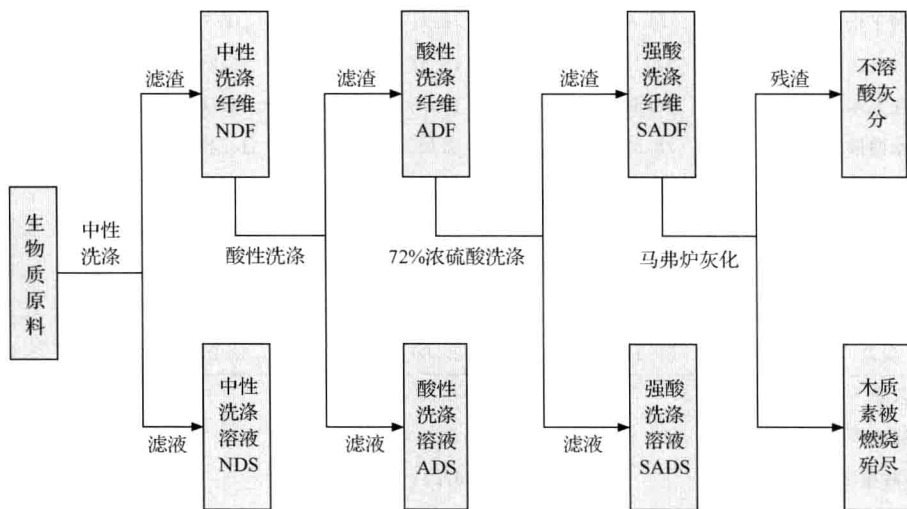


图 1-2 范氏组分分析法

表 1-2 所示为通过范氏组分分析法测定的几种典型林业类生物质、农业类生物质、草本类生物质以及海藻的纤维素、半纤维素和木质素以及不溶酸灰分的含量。从中可以看出,纤维素、半纤维素和木质素是林业类生物质中最主要的组分,总含量基本占到 90% 以上,其中纤维素占的比重最大。农业类生物质和草本类生物质三大组分的分布相似,纤维素和半纤维素含量均比较高,而木质素的含量较低,此外,不溶酸灰分含量较高。木质素含量低的主要原因可能是在对原料预处理过程中样品经过烘干后搅拌磨碎,稻秆和象草含有的硬质外皮在筛分的时候很容易被分离出去,而这些硬质层正是木质素集中的部位^[7],因此实验样品的木质素含量较低。海藻主要含有抽提物,其含量通常在 50% 以上,而常规的三大组分含量较少,一般不对其进行分析。值得注意的是,虽然不同研究者测定的松木和稻秆

① 书中若无特别说明,此种情况均表示质量分数。

的组分分布存在一定的差异,但整体规律基本一致,这很可能与植物的生长环境不同而造成的自身结构差异有关。林业类生物质中的松木和桦木的纤维素含量最高,而农业类生物质中的稻壳和稻秆则含有较少的纤维素和木质素,但灰分和抽提物含量明显高于林业类生物质。

表 1-2 生物质样品的组分分析 (单位: %)

样品	范氏组分分析结果				生物质组分计算结果			
	NDF	ADF	SADF	抽提物	纤维素	半纤维素	木质素	灰分
杉木	92.3	80.36	31.46	7.7	48.9	11.94	31.21	0.25
樟子松	91.3	73.6	25.8	8.7	47.8	17.7	25.5	0.3
柳桉	86.39	71.15	20.57	13.61	50.58	15.24	20.31	0.26
花梨木	88.27	70.62	24.39	11.73	46.22	17.65	23.52	0.87
水曲柳	92.95	78.52	23.78	7.05	54.74	14.43	22.69	1.08
西南桦	91.08	70.69	17.56	8.92	53.13	20.39	17.21	0.35
稻秆	78.19	37.08	7.55	21.81	29.53	41.11	5.07	2.48
稻壳	81.42	44.27	20.4	18.59	23.87	37.15	12.84	7.56
竹	79.21	33.37	13.37	20.79	20	45.84	12.83	0.54
象草	72.32	39.11	9.12	27.69	29.99	33.21	3.13	5.99
依藻 ^[8]				65.5				
绿藻 ^[8]				70.4				
小球藻 ^[9]				67.21				
松木 ^[5]				3	46~50	19~22	21~29	0.3
松木 ^[10]				2.88	44.55	21.9	27.67	0.32
松木 ^[11]				2.7	41.7	22.5	25.8	0.3
桦木 ^[12]				2.6	44.2	33.5	21.8	0.5
稻壳 ^[13]				8.4	31.3	24.3	14.3	23.5
稻秆 ^[13]				13.1	37	22.7	13.6	19.8
稻秆 ^[14]				13.5	31.6	29.2	9.8	15.9

1.2 纤 维 素

纤维素是自然界中分布最广和含量最多的一种高分子多聚糖。植物体内约50%的碳以纤维素的形式存在,特别是木材中纤维素的含量较高,40%~45%的干物质为纤维素,而棉花中纤维素的含量更高达90%以上,其可用于制取高纯度的纤维素滤纸^[15]。通常纤维素是被半纤维素和木质素包裹的,因此采用直接脱除的

方式很难获得纤维素。

1.2.1 纤维素的化学结构

1.2.1.1 纤维素的分子结构

纤维素主要含有碳、氢、氧三种元素,含量分别为 44.2%、6.3%和 49.5%,折合成化学表达式为 $C_6H_{10}O_5$,其分子结构如图 1-3 所示。由于纤维素是一种高分子多聚糖,一般用 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表示纤维素的分子式,其中 n 为聚合度,木材纤维的聚合度为 6000~8000,棉纤维聚合度为 14000 左右^[16]。纤维素晶体的 X 射线衍射研究表明,晶体学上的重复单元是两个葡萄糖酐以二次螺旋轴维系在一起的,左右两个葡萄糖酐彼此绕螺旋轴旋转 180° ,所以构成纤维素的基本单元是纤维二糖,而不是葡萄糖^[17]。纤维素中的葡萄糖属于 D-吡喃型葡萄糖,葡萄糖单元之间以 β -1,4-糖苷键连接。糖苷键的强度较低,使得纤维素大分子易于在酸或者高温作用下发生降解。每个葡萄糖单元上有 3 个醇羟基,羟基上的氢原子能够与侧链上的氧原子形成氢键而使分子链聚集在一起,形成强韧的原纤结构^[18-20]。虽然纤维素的聚合单体是纤维二糖,而不是葡萄糖,但纤维素与葡萄糖之间存在着紧密的联系。纤维素在磷酸作用下在微波反应器内进行稀酸水解时,可获得 90%以上的葡萄糖,说明在一定水解条件下,纤维素结构可以优先发生糖苷键断裂,形成大量的葡萄糖单体^[21]。

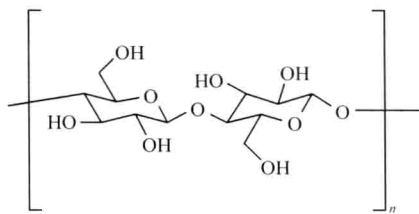


图 1-3 纤维素基本单元结构

1.2.1.2 纤维素的结晶结构

纤维素链状分子多数集成线状的束,通常称为微纤丝,也就是纤维素骨架的最终形态。根据链状分子的排列形式可将纤维素的超微结构分为结晶区和无定形区,结晶区分子排列比较规整,而无定形区分子排列比较疏松,但二者之间不存在明显的界限。纤维素结晶度是表示纤维素骨架性质的重要指标,结晶度的大小一般与微纤维的长度呈正相关。纤维素的结晶呈多型性,依据纤维素链的微观结构和排列方式可将纤维素结晶分为 5 种结晶变体(I 型、II 型、III 型、IV 型和 V 型)^[22-24]。其中最为典型的是 I 型纤维素(天然纤维素)和 II 型纤维素(再生纤维素和丝光纤维素),它们经常被作为纤维素的代表开展研究。通常认为 I 型纤维素中的链平行排列,而 II 型纤维素中的所有链结构单元都是反平行排列的。当用液氨处理 I 型纤维素和 II 型纤维素时则产生了 III 型纤维素,对 III 型纤维素继续进行

热处理则会生成Ⅳ型纤维素。在所有形态中纤维二糖是最基本的平移单元,它的存在使得纤维素分子链具有一个约 $10.3\text{\AA}$ 的重复长度。

Atalla 和 Vanderhart^[25]通过¹³C-CP/MAS-NMR 对天然纤维素晶体(Ⅰ型纤维素)进行研究发现,自然界中的纤维素按照晶体构型的不同可以分为 I_{α} 和 I_{β} 两种不同的结晶相,前者对应于含一条链的三斜晶体,后者对应于含两条链的单斜晶体,两者在密度上也存在一定差异, I_{β} 纤维素的密度要高于 I_{α} 纤维素。此外,在热力学上 I_{β} 纤维素的稳定性也要高于 I_{α} 纤维素,在一定的反应条件下(主要指在碱性溶液中进行热处理), I_{α} 纤维素可以向 I_{β} 纤维素逐渐转化。在自然界,原始合成的以 I_{α} 纤维素为主,而高等植物中则主要是以 I_{β} 纤维素的形式存在。Atalla 和 Vanderhart^[25]进一步研究发现,海藻以及细菌纤维素中主要以 I_{α} 纤维素为主,其质量分数约占到 60% 以上,而在高等植物中,如棉花, I_{β} 纤维素的质量分数可达到 80%,同时发现,对这些生物质进行热处理后, I_{β} 纤维素的含量有所提高。

1.2.1.3 纤维素的表观结构

按照结晶形状划分纤维素可使其结构信息细化,从而有助于量子化学模拟计算过程中纤维素几何构型的确定和优化,但在实际应用中则作用有限。另外一种被广泛采用的分类方法为宏观分类法,通过扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)对纤维素表观形态进行分析,将其划分为细菌型纤维素(BC)、微纤维化纤维素(MFC)、微晶纤维素(MCC)、网络化纤维素(NC)和纳米晶体型纤维素(NCC)及其对应的复合体^[26]。BC 主要从菌株生产中来。当纤维素受到剪切力影响时会引起整个细胞墙的分裂而释放出微纤维化纤维素,即 MFC。MCC 是一种水解纤维素颗粒,由大量的结晶区和少量的无定形区组成。NC 是用硫酸溶液溶解 MCC 后在乙醇溶液中再生而形成的,此时纤维素链无规律地捆束在一起。NCC 是典型的坚硬杆状单晶纤维素,通过酸水解可以将 NCC 顺利地从纤维素纤维中分离出来。

1.2.2 纤维素的特性

天然纤维素为无臭无味的白色丝状物。结晶纤维素的密度约为 1600kg/m^3 ,木材纤维密度约为 1500kg/m^3 。

纤维素因含有极性羟基而易吸水润胀,其对水吸附的强弱与纤维素结构及毛细作用有关。在温度为 20°C ,空气相对湿度为 60% 的条件下将会吸附 6%~12% 的水分^[27]。吸附水分分为结合水和游离水两种,进入纤维素无定形区与纤维素羟基形成氢键而结合的水称为结合水;当吸附水达到饱和以后,水分子继续进入纤维的细胞腔和空隙中,称为游离水。

纤维素在水中的溶解能力较差,但硫酸和盐酸溶液都可溶解纤维素,但必须使

溶解保持在低温状态,否则就会引起纤维素的迅速降解。

纤维素的葡萄糖单元上有3个活泼的羟基分布在吡喃环的2、3、6碳位上,反应能力各不相同^[28, 29]。C₆位上的羟基空间位阻最小,故该羟基的反应性能高于其他羟基。通常,C₆位上的羟基酯化反应速率比其他羟基快10倍,C₂位上羟基的醚化反应速率比C₃位上的羟基快两倍左右^[30]。除羟基外,几乎所有的纤维素反应都与相邻的两个葡萄糖单体间的糖苷键断裂有关,只是随着反应条件的不同糖苷键的破坏程度存在差异。纤维素分子中的糖苷键具有缩醛键的性质,对酸很敏感,当与酸或酸的水溶液作用时,糖苷键断裂,聚合度降低^[31]。另外,在适当的情况下,纤维素也会发生酯化、醚化、氧化和光催化等反应。

1.2.3 纤维素模化物及纤维素的提取

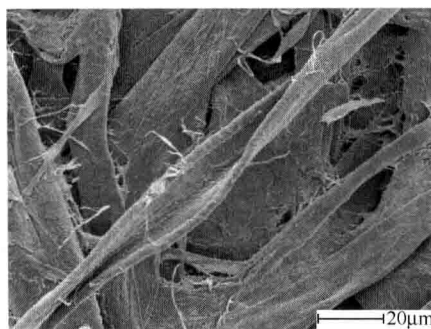
纤维素的结构单一、稳定,随生物物质种类的变化较小,且含量较大,常被作为生物物质的代表开展相对应的系列研究。实验研究中经常采用定性滤纸和微晶纤维素作为纤维素的模化物。其中定性滤纸属于天然纤维素,是把纤维素含量极高的天然棉花纤维经过简单处理后得到的,微晶纤维素则是纯棉纤维水解后得到的粉末状纤维素。定性滤纸和微晶纤维素的元素组成基本相同(表1-3),主要含有碳、氢、氧,经计算得到微晶纤维素的分子式为C₆H_{9.6}O_{4.9},而定性滤纸的分子式为C₆H_{9.6}O_{4.8},与纤维素的C₆H₁₀O₅分子通式高度吻合。

表 1-3 定性滤纸和微晶纤维素的元素分析

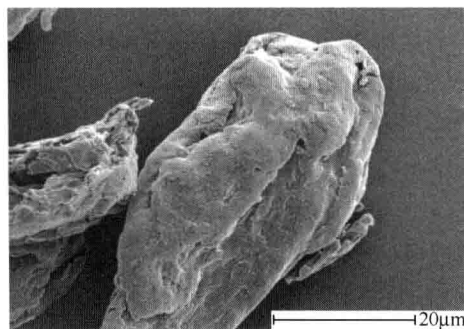
原料	C _{ad} /%	H _{ad} /%	O _{ad} /%	N _{ad} /%	S _{ad} /%
定性滤纸	44.98	6.20	48.71	0.09	0.02
微晶纤维素	43.26	5.78	46.57	0.45	0.05

定性滤纸和微晶纤维素都是较好的纤维素模化物,二者的扫描电镜照片和红外压片谱图如图1-4所示。两种纤维素虽然具有明显的形态差异,但它们的红外谱图却非常类似,都表现出了典型的多聚糖特性。纤维素是没有分支的线性链状分子,其葡萄糖单元上存在极性很强的羟基,其上的氢原子易与另外键上电负性很强的氧原子上的孤对电子相互吸引而形成氢键,从而相邻的分子链间能借分子间的氢键作用像麻绳一样拧在一起形成巨分子。红外谱图中3342cm⁻¹处的特征峰对应于—OH的振动,1635cm⁻¹和1161cm⁻¹处则分别是C=O和C—O—C基团的吸收峰,而1368~1279cm⁻¹处是C—H和—CH₂—基团的吸收峰,因此这两种模化物对生物物质原始纤维素具有很好的代表性。

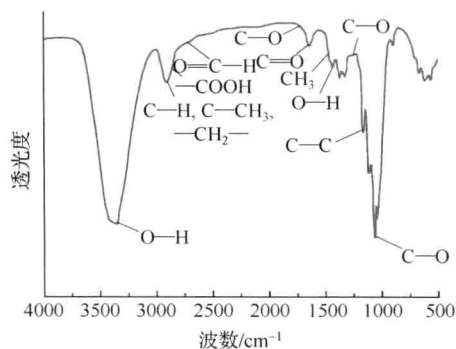
提取纤维素的方法有很多,在实际操作时应根据生物物质的种类和性质采用最合适的方法进行提取。在生物物质整体结构中,纤维素由半纤维素的短链结构来保持其位置,因此在提取过程中,不可避免地会残留除葡萄糖外的少量其他糖单元结



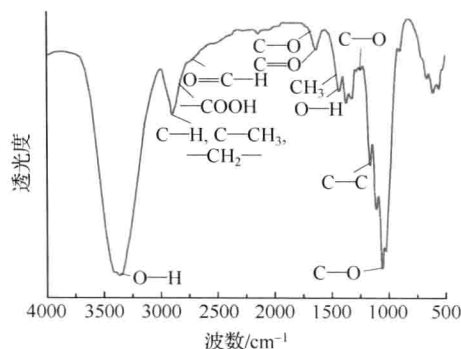
(a) 定性滤纸扫描电镜照片



(b) 微晶纤维素扫描电镜照片



(c) 定性滤纸红外压片谱图



(d) 微晶纤维素红外压片谱图

图 1-4 纤维素的扫描电镜照片和红外压片分析

构,如甘露糖和木糖的残基。为了获得高纯度的纤维素,通常采用纤维素含量较高的生物质进行提取。常用的纤维素提取方法主要有酸碱水解法^[32, 33]、综合溶剂法^[34]和汽爆法^[35]等。

1.3 半纤维素

植物细胞壁中的纤维素和木质素是由聚糖混合物紧密地相互贯穿在一起的,这些横向分布在细胞壁各层的聚糖混合物被称为半纤维素。各种植物中半纤维素的含量不同、结构各异。其在针叶木中含量 10%~15%,阔叶木中 18%~23%,草本类植物中 20%~25%。半纤维素是和纤维素类似的链状分子,但与纤维素相比其聚合度要低得多,平均聚合度在 200 以下,因此它们的聚集状态很难呈线状,而是呈粉末状,但其本质还是短的线性聚合物。与纤维素的均一聚糖单一直链结构相比,半纤维素既可形成均一聚糖也可形成非均一聚糖,还可以由不同的单糖基以