

油茶果壳水热碳化液相产物分析

刘淑芬, 郭会琴, 颜流水*, 李可心, 舒 婷, 马文天

(南昌航空大学环境与化学工程学院, 南昌 330063)

摘 要:采用气相色谱-质谱联用(GC-MS)方法对油茶果壳水热碳化后主要液相产物的组成进行了分析,并推测其水热反应的转化路径。结果表明,在 230 ℃、12 h 的水热条件下,油茶果壳水热碳化液相产物主要有糠醛、二甲氧基苯酚、甲氧基苯酚、苯酚以及乳酸和乙酰丙酸等。推测该条件下前体的转化过程为:果壳中的纤维素、半纤维素降解为糖类物质,然后糖类物质在水热条件下发生异构化、键断裂、脱水等反应,分解为呋喃衍生物、环状化合物、短链醇和有机酸类等,而果壳中的木质素和单宁则主要断链形成酚类化合物。

关键词:油茶果壳;气相色谱-质谱联用;水热碳化;生物质转化

中图分类号:X705 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)10-2019-08 doi:10.11654/jaes.2015.10.026

Analysis of Liquefied Products from Hydrothermal Carbonization of *Camellia Oleifera* Shell by GC-MS

LIU Shu-fen, GUO Hui-qin, YAN Liu-shui*, LI Ke-xin, SHU Ting, MA Wen-tian

(School of Environmental and Chemical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The hydrothermal carbonization of biomass has aroused great interest within the context of global climate change. However, there is little information available on the composition of the liquefied products. In this paper, the intermediates in liquid phase from the hydrothermal carbonization of *Camellia Oleifera* shell (COS) were analyzed with gas chromatography-mass spectrometer (GC-MS), and the possible conversion pathways of COS were also explored. Under the hydrothermal conditions of 230 ℃ and 12 h, the main intermediates detected in the liquid phase included acyclic compounds, phenolic compounds, and cyclic compounds. Most of these compounds, such as furfural, dimethoxy phenol, p-methoxyphenol, phenol, lactic acid and levulinic acid, etc. were recognized by the NIST Library for GC-MS. Based on the fact that the main components of COS are cellulose, hemicellulose and lignin, it could be speculated that the cellulose and hemicellulose in COS were degraded into carbohydrates, which were then converted into furan derivatives, cyclic compounds, short-chain alcohols and short-chain organic acids by the reactions of isomerization, bond breaking and dehydration. The lignin and tannin in COS were converted into phenol and methoxyphenol.

Keywords: *Camellia Oleifera* shell (COS); GC-MS; hydrothermal carbonization; biomass conversion

近年来以木质纤维素类生物质制备高价值化学品和燃料引起了研究者的广泛关注。目前生物质种类很多,如小麦秸秆^[1]、玉米芯^[2]、稻草^[3]、藻类^[4]、甘蔗渣^[5]、棉秆^[6]等。油茶是我国特有的木本油料作物,其种植面积大,资源丰富,我国每年现有的油茶籽产量超过 100 万 t,而其副产物油茶果壳(*Camellia Oleifera* shell, COS)占总质量的 30%~40%,由于榨油后果壳一般被丢弃

或作为燃料,资源化利用率非常低^[7]。

水热转化是一种环境友好且具有前景的资源化利用热处理新技术,其在水热条件下可以解聚生物质获得生物基质平台化产品^[8]。而且相比其他生物质能转化与利用技术,水热转化对于生物质原料的湿度无限制,无需对生物质原料进行干燥处理,减少了预处理的工序,且对于仪器和环境要求较传统热解技术低。但目前大部分研究主要集中在生物质水热气化和液化工艺研究上,而对水热碳化过程及其水热转化产物(液态产物)的研究尚未引起足够重视。

本研究以油茶果壳为原料,在 230 ℃、12 h 水热条件下进行水热碳化,然后对其液态产物进行 GC-MS 检测,并由谱库检索分析其产物并推测其水

收稿日期:2015-03-29

基金项目:国家自然科学基金项目(21165013,21366024);江西省青年自然科学基金项目(20114BAB213016);江西省重大科技招标项目(赣科发计字[2014]56-6号)

作者简介:刘淑芬(1991—),女,江西赣州人,硕士研究生,从事生物质资源化研究。E-mail:estherfen@163.com

*通信作者:颜流水 E-mail:yanliushui@nchu.edu.cn

热碳化的可能转化路径。

1 材料与方法

1.1 主要仪器与试剂

1.1.1 主要仪器

Agilent 7890/5975C 气相色谱/质谱联用仪(GC/MSD, 美国 Agilent 公司); 色谱柱 HP-5MSI (30 m×0.25 mm×0.25 μm); MTM-2800W 水浴氮吹浓缩装置(天津奥特赛思仪器有限公司); KQ-600 型超声仪(昆山市超声仪器有限公司)。

1.1.2 试剂

油茶果壳(江西省绿海油脂有限公司提供); N,O-双三甲基硅三氟乙酰胺(BSTFA, 阿拉丁公司); 其他所用试剂均为国产分析纯, 实验用水为超纯水。

1.2 实验方法

1.2.1 水热碳化液相产物制备

油茶果壳洗净自然风干, 然后于粉碎机中粉碎并过 200 目筛, 密封保存。准确称取 2 g 油茶果壳粉末于 60 mL 水中, 在 600 W 功率超声仪中超声处理 30 min 后置于磁力搅拌器中搅拌 6 h, 充分混合和溶胀, 然后将混合液移至 100 mL 反应釜, 通氮去氧 15 min 后于 230 °C 条件下反应 12 h。

1.2.2 产物处理

1.2.2.1 溶剂萃取

将所得水热碳化产物经过滤得到液相产物。移取样品 30 mL 入分液漏斗, 加入 30 mL 乙酸乙酯进行萃取。振荡萃取时间为 5 min, 静置时间为 35 min, 萃取次数 2 次。经无水硫酸钠干燥后, 取 6 mL 萃取液于 40 °C 条件下水浴氮吹至干, 丙酮定容, 待测。

1.2.2.2 硅烷化柱前衍生

因样品中可能生成的小分子物质(如小分子有机酸类)在上述条件下无法直接检测到, 所以实验中利

用质子性化合物(如醇、酚、酸、胺等)与硅烷化试剂反应, 生成挥发性硅烷衍生物并使这些物质的热稳定性和挥发性提高, 从而对其进行间接检测。

直接取过滤后的液相产物 6 mL 于 60 °C 条件下水浴氮吹至近干, 再氮吹至干后加入 1 mL 丙酮和 100 μL BSTFA, 于 60 °C 条件下水浴衍生化处理 50 min 后待测。

1.3 仪器分析条件

色谱条件: 色谱柱 HP-5MSI (30 m×0.25 mm×0.25 μm); 气化室温度 260 °C。升温程序为: 初温 50 °C, 停留 2 min; 以 4 °C·min⁻¹ 升至 230 °C, 停留 6 min。载气(He)流速 1.2 mL·min⁻¹, 进样量 1.0 μL; 分流比 10:1。

质谱条件: 电子轰击(EI)离子源; 电子能量 70 eV; 传输线温度 250 °C; 四极杆温度 150 °C; 离子源温度 230 °C; 质量扫描范围 30~500 amu; SCAN 扫描。

2 结果与讨论

2.1 液液萃取溶剂的选择

在萃取实验研究中, 分别使用了乙酸乙酯、二氯甲烷、乙醚、丙酮等溶剂作为萃取剂, 结果发现以中等极性的乙酸乙酯作为溶剂, 可较好兼顾不同极性产物的萃取, 获得较丰富的产物信息。因此, 选择乙酸乙酯作为萃取溶剂。一些类似研究的文献^[9]中也表明, 采用乙酸乙酯作为萃取剂, 提取生物质水热反应后液相中的组分, 效果较好。

2.2 GC-MS 分析结果

水热碳化液相产物分别经乙酸乙酯溶剂萃取和 BSTFA 衍生化后, 采用气质联用进行检测, 结果如图 1、表 1 及图 2、表 2 所示。其中, 采用面积归一化法对物质进行半定量分析。

根据 GC-MS 测定结果, 油茶果壳水热碳化液相产物中, 可鉴定组分有 30 个, 主要是各种开链化合物

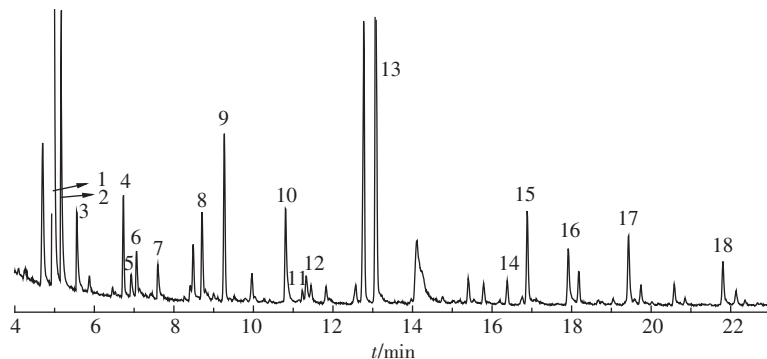


图 1 萃取样品的 GC-MS 总离子流(TIC)图

Figure 1 Total ion chromatogram(TIC) of GC-MS for sample extract

表 1 样品组分的 GC-MS 鉴定结果
Table 1 GC-MS analysis results for sample

序号 Number	保留时间 Retention time/min	化合物 Compound	结构式 Structural formula	百分比 Percent/%
1	4.958	糠醛 furfural		38.954
2	5.160	4-羟基-4-甲基-2-戊酮 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone		4.723
3	5.558	6,10-二甲基-5,9-十二二烯 6,10-dimethyl-5,9-dodecadien-2-one		1.669
4	6.732	甲氧基苯肼 methoxy phenyl oxime		2.024
5	6.928	甲基环戊烯 2-methyl-2-cyclopenten-1-one		0.516
6	7.061	乙酰基呋喃 1-(2-furanyl)-ethanone		0.912
7	7.597	己二酮 2,5-hexanedione		0.706
8	8.709	5-甲基-2-糠醛 5-methyl-2-furancarboxaldehyde		1.782
9	9.270	苯酚 Phenol		3.672
10	10.809	3-甲基-1,2-环戊二酮 3-methyl-1,2-cyclopentanedione		2.551
11	11.229	2-乙酰基-5-甲基呋喃 2-acetyl-5-methylfuran		0.199
12	11.448	1-乙炔基-4-甲基苯 1-ethynyl-4-methyl benzene		0.268
13	13.078	2-甲氧基苯酚 2-methoxy phenol		10.959
14	16.382	萘 Naphthalene		0.542
15	16.886	邻苯二酚 1,2-benzenediol		2.216
16	17.916	羟甲基糠醛 5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde		1.574
17	19.435	对苯二酚 Hydroquinone		1.848
18	21.810	2-甲基-1,4-对苯二酚 2-methyl-1,4-benzenediol		1.148
可鉴定物小计	—	—	—	76.263
未鉴定物	—	—	—	23.737
总计	—	—	—	100.000

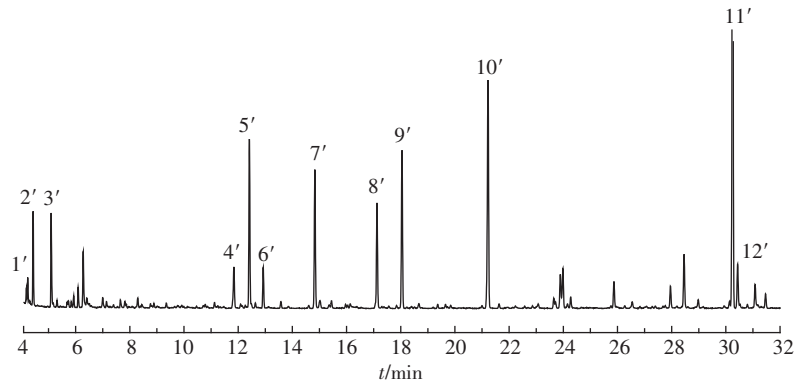


图 2 BSTFA 衍生样品的 GC-MS 总离子流图

Figure 2 TIC of GC-MS for derivative sample by BSTFA

表 2 BSTFA 衍生样品组分的 GC-MS 鉴定结果

Table 2 GC-MS analysis results for derivative sample by BSTFA

序号 Number	保留时间 Retention time/min	化合物 Compound	结构式 Structural formula	百分比 Percent/%
1'	4.323	丙烯酸 acrylic acid		0.773
2'	4.431	丙酸 propionic acid		3.546
3'	5.096	糠醛 furfural		3.801
4'	11.842	苯酚 phenol		2.493
5'	12.413	乳酸 lactic acid		8.661
6'	12.923	羟基乙酸 hydroxyacetic acid		2.068
7'	14.826	乙酰丙酸 levulinic acid		7.889
8'	17.121	3-甲基环己烷-1-烯醇 3-methylcyclohex-1-enol		5.952
9'	18.045	3-甲氧基苯酚 3-methoxyphenol		9.038
10'	21.218	间二甲苯 m-xylene		15.233
11'	30.248	2,6-二甲氧基苯酚 2,6-dimethoxyphenol		34.400
12'	30.435	间羟基苯甲酸 3-hydroxybenzoic acid		2.370
总面积				96.224

和闭环类化合物。开链化合物主要是低分子有机酸、醇类和酮类等,闭环类化合物则主要是甲氧基苯酚、苯酚等酚类化合物以及呋喃衍生物等水溶性环氧化

合物。因此,依据组分结构将其分成三类,即开链化合物、酚类化合物以及环状化合物,具体归纳如图 3 至图 5 所示。

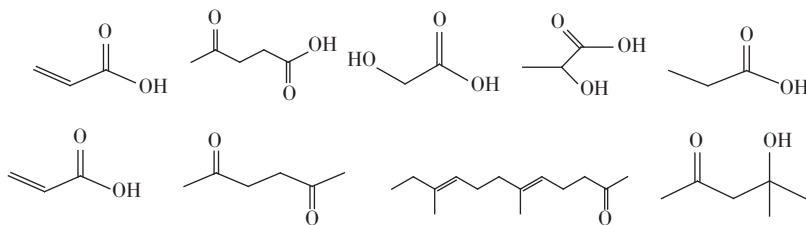


图 3 开链化合物

Figure 3 Open chain compound

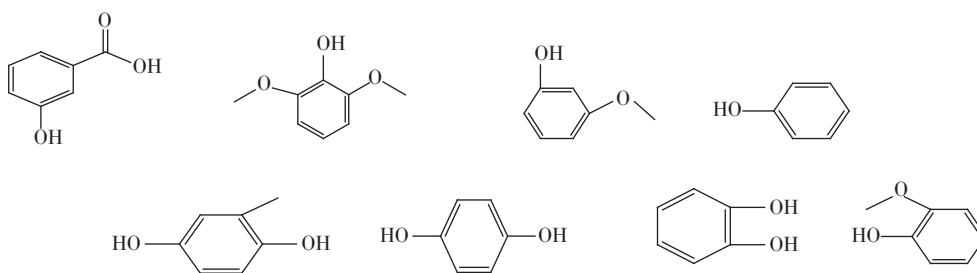


图 4 酚类化合物

Figure 4 Phenolic compound

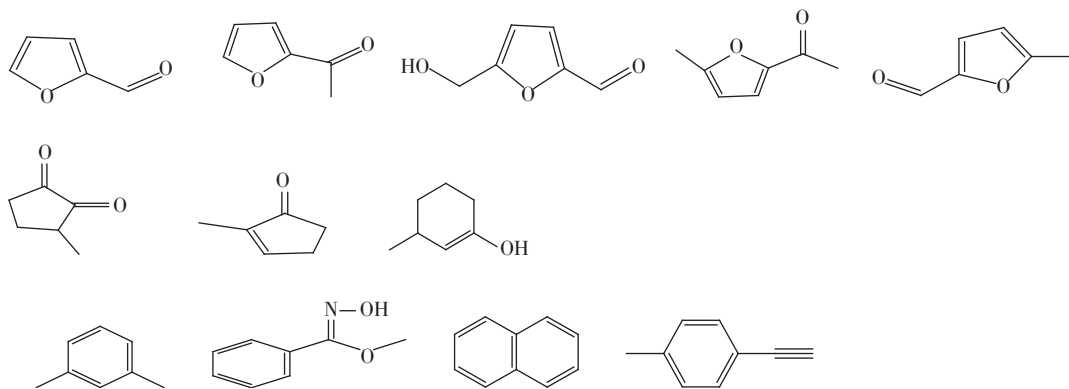


图 5 环状化合物

Figure 5 Ring compound

2.3 转化路径分析

油茶果壳的结构成分复杂,主要由纤维素、半纤维素、木质素和少量单宁(多酚)类物质组成,各成分含量分别为:纤维素 17.32%、木质素 21.35%、半纤维素 22.00%^[10]。纤维素是由 D-六环葡萄糖基经 β -1,4-糖苷键连接而成的借助分子间氢键拧在一起的直线状键状多聚体纤维状高分子,结构如图 6 所示。半纤维素则主要是由五碳糖(如木糖、阿拉伯糖、鼠李糖、岩藻糖等)和六碳糖(如半乳糖、甘露糖和葡萄糖等)不同类型单糖组成的具有侧链的杂多糖。

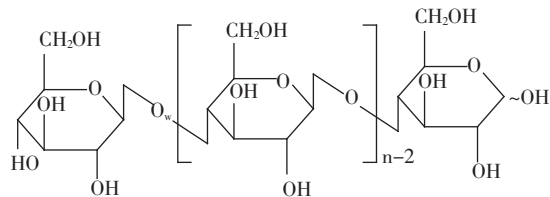


图 6 纤维素结构示意图

Figure 6 Types of structure units of cellulose

木质素基本上是由 C、H、O 三种元素组成的苯丙烷基单元,其三种基本结构单元的化学结构如图 7 所示。木质素的结构单元上连有各种功能基团,主要包

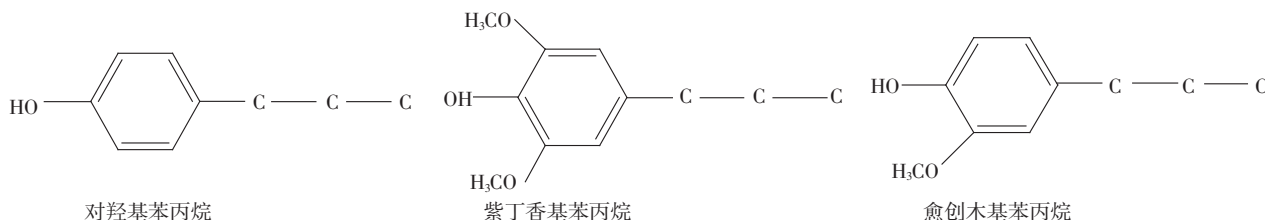


图 7 木质素的三种基本结构单元

Figure 7 Types of structural units in lignin

含丙烷基、酚羟基和甲氧基等,而甲氧基一般以苯丙烷结构单元中苯环上的取代基形式存在^[8]。

对于油茶果壳中纤维素、半纤维素的水热转化过程,我们作如下推测:实验条件下超临界水电离出 H^+ 与 OH^- , 通过酸碱自催化而使其糖苷键的氧原子迅速质子化,糖苷键断裂形成碳正离子并与水相互作用最终形成单糖^[11-12];单糖上的羟基继续与氢离子结合脱去水,同时环断裂形成碳碳双键与碳氧双键,再次脱水成环状糠醛、5-羟甲基糠醛等呋喃衍生物^[13-15]。Hashaikh 等^[16]发现纤维素的溶解温度非常高,其范

围在 280~320 $^{\circ}C$ (反应时间小于 1 h)。因本研究中水热碳化温度仅有 230 $^{\circ}C$, 该温度下纤维素的溶解性会受到很大限制,但在 GC-MS 结果中依然检测到大量的糠醛、羟甲基糠醛等呋喃衍生物,故我们进一步推测,在 230 $^{\circ}C$ 水热条件下,这些糠醛类物质大部分来源于油茶果壳中半纤维素的水解,具体转化过程如图 8 所示。即半纤维素以及少量的纤维素在该条件下降解为糖类物质,糖类物质通过异构化、键断裂、脱水等反应分解为呋喃衍生物以及副产物乙酰丙酸,而少量的环戊酮、苯的衍生物、短链醇和有机酸类等物质

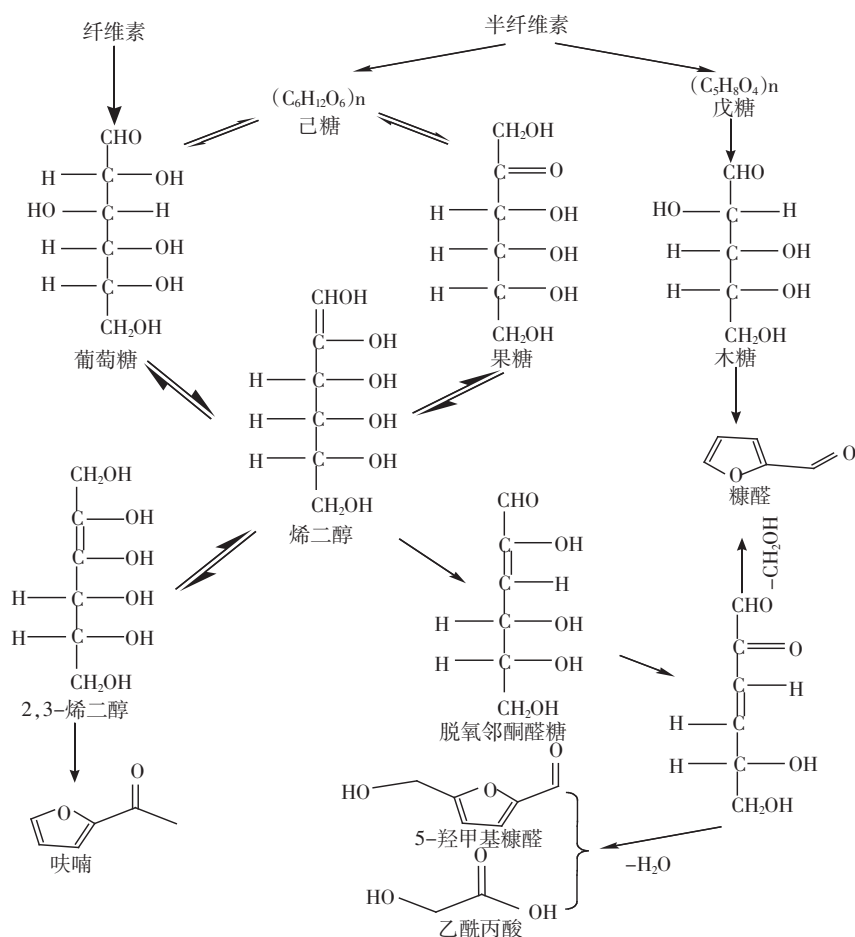


图 8 纤维素、半纤维素水热转化路径分析

Figure 8 Pathways for cellulose and hemicellulose transformation during hydrothermal carbonization

也在其水解过程中形成(这部分未在图中标注)。

关于油茶果壳中木质素的水热转化过程,一般认为其苯丙烷链断裂后主要转化为酚类、有机酸、醇类等物质^[8]。木质素主要是由三种不同苯丙烷结构单元组成的聚合酚类化合物,且其单体之间三分之二的连接键是醚键^[17]。结合产物的 GC-MS 分析结果可推测,实验条件下油茶果壳中木质素键的断裂在 α 碳与 β 碳之间以及 β 碳与 γ 碳之间都有发生,而其支链上的 C-C 键断裂主要发生在芳香环和 α 碳之间^[18],即芳香环部分分解生成酚类物质,剩下支链部分由于含有羟基和羧基等基团而形成醇类和有机酸类(如乳酸等);且由产物中二甲氧基苯酚所占百分比高达 34.4%,可推测出该油茶果壳中紫丁香基苯丙烷结构单元较多。以理想的含 α -O-4 和 β -O-4 键的木质素为模型结构来解释其水热转化机理,如图 9 所示。油茶果壳中的木质素在水热条件下断裂成三种不同苯丙烷结构单元,然后支链上的 C-C 键在芳香环和 α 碳之间断裂,生成苯酚、甲氧基苯酚及二甲氧基苯酚等物质。

3 结论

(1)油茶果壳水热液相产物主要包含糠醛、二甲氧基苯酚、甲氧基苯酚、苯酚以及小分子酸等,小分子酸主要是乳酸和乙酰丙酸。

(2)油茶果壳在水热条件下的水热转化难易程度顺序依次为纤维素>木质素>半纤维素。木质素中紫丁香基苯丙烷结构单元最多。

(3)油茶果壳水热条件下的可能转化路径为纤维

素和半纤维素降解成多糖类物质,然后进一步通过发生异构化、键断裂、脱水等反应分解为糠醛类物质、短链醇及有机酸类;木质素主要断裂成三种基本苯丙烷结构,然后继续发生断裂,芳香环类主要形成酚类(如苯酚、甲氧基苯酚、二甲氧基苯酚),剩下的支链则形成小分子醇及有机酸类。

参考文献:

- [1] 曲晶晶, 郑金伟, 郑聚锋, 等. 小麦秸秆生物质炭对水稻产量及晚稻氮素利用率的影响[J]. 生态与农村环境学报, 2012, 28(3): 288-293.
QU Jing-jing, ZHENG Jin-wei, ZHENG Ju-feng, et al. Effects of wheat-straw-based biochar on yield of rice and nitrogen use efficiency of late rice[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2012, 28(3): 288-293.
- [2] 李道静, 封 莉, 张立秋. 玉米芯掺杂对污泥基活性炭性能的影响[J]. 环境工程学报, 2012, 6(3): 1010-1014.
LI Dao-jing, FENG Li, ZHANG Li-qiu. Effects of corncob addition on properties of sludge activated carbon[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2012, 6(3): 1010-1014.
- [3] 蒋田雨, 姜 军, 徐仁扣, 等. 稻草生物质炭对 3 种可变电荷土壤吸附 Cd(II) 的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(6): 1111-1117.
JIANG Tian-yu, JIANG Jun, XU Ren-kou, et al. Effect of biochar from rice straw on adsorption of Cd(II) by variable charge soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(6): 1111-1117.
- [4] 潘春梅, 李 卓, 樊耀亭, 等. 海藻类生物质废弃物的发酵生物制氢研究[J]. 环境科学与技术, 2009, 32(2): 1-4.
PAN Chun-mei, LI Zhuo, FAN Yao-ting, et al. Biohydrogen production from alga waste by anaerobic fermentation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 32(2): 1-4.
- [5] 聂艳丽, 周跃华, 李 娅, 等. 甘蔗渣堆肥化处理及用作团花育苗基质的研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(2): 380-387.

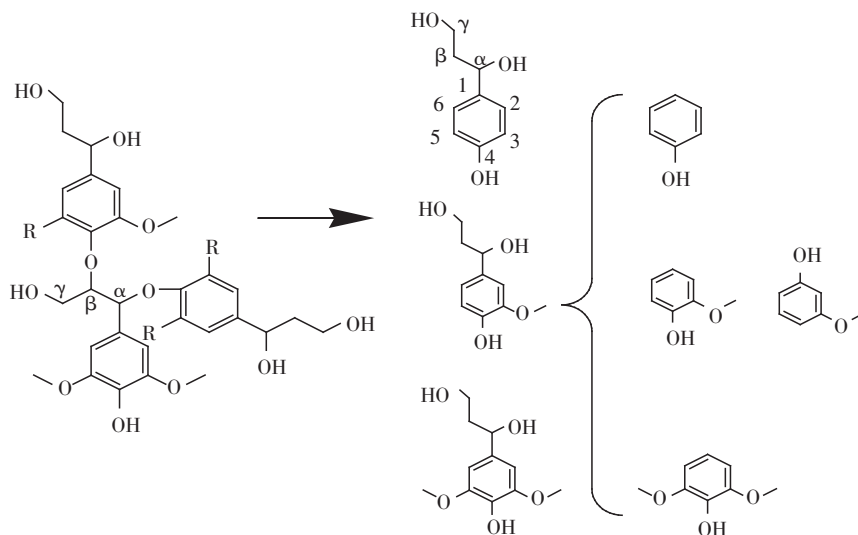


图 9 木质素水热转化路径分析

Figure 9 Pathways for lignin transformation during hydrothermal carbonization

- NIE Yan-li, ZHOU Yue-hua, LI Ya, et al. Sugar cane bagasse compost used as anthocephalus chinensis nursing substrate[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(2):380-387.
- [6] 杨素文, 羊 亿, 陈建山, 等. 棉秆生物质真空热解液化制备生物油的研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2012, 32(1):189-194.
YANG Su-wen, YANG Yi, CHEN Jian-shan, et al. Vacuum pyrolysis liquefaction of cotton stalk for bio-oil preparation[J]. *Journal of Central South University of Forestry & Technology*, 2012, 32(1):189-194.
- [7] 宋东阳, 郭会琴, 颜流水, 等. 油茶果壳对水溶液中结晶紫的吸附性能[J]. 环境工程学报, 2014, 8(12):5129-5134.
SONG Dong-yang, GUO Hui-qin, YAN Liu-shui, et al. Adsorptive property of crystal violet on camellia oleifera shell in aqueous solution[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2014, 8(12):5129-5134.
- [8] 康世民. 木质素水热转化及其产物基础研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
KANG Shi-min. A dissertation submitted for the degree of doctor of philosophy[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [9] Kang S M, Li X L, Fan J, et al. Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of lignin, cellulose, d-xylose, and wood meal[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(26):9023-9031.
- [10] 杨俊换, 周建平, 胡尧超, 等. 油茶籽壳的化学成分分析与扫描电镜观察[J]. 湖南农业大学学报, 2013, 39(5):554-559.
YANG Jun-huan, ZHOU Jian-ping, HU Yao-chao, et al. Analysis of chemical composition and observation of scanning electron microscopy on camellia testa[J]. *Journal of Hunan Agricultural University*, 2013, 39(5):554-559.
- [11] Mamman A S, Lee J M, Kim Y C, et al. Dilute acid hydrolysis reaction of biomass hemicellulose[J]. *Biofuels Bioproducts & Biorefining-Bio-pr*, 2008, 2:438-454.
- [12] Lee Y Y, Iyer P, Torget R W, et al. Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass[M]. Springer Berlin Heidelberg, Recent Progress in Bio-conversion of Lignocellulosics, 1999:93-115.
- [13] Ingram T, Rogalinski T, Bockemühl V, et al. Semi-continuous liquid hot water pretreatment of rye straw[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2009, 48(3):238-246.
- [14] Yu Y, Lou X, Wu H W, et al. Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods[J]. *Energy Fuels*, 2007, 22(1):46-60.
- [15] Gravitis J, Vedernikov N, Zandersons J, et al. Furfural and levoglucosan production from deciduous wood and agricultural wastes[J]. *ACS Symposium Series: Chemicals and Materials from Renewable Resources*, 2001, 784:110-122.
- [16] Hashaikh R, Fang Z, Butler I S, et al. Hydrothermal dissolution of willow in hot compressed water as a model for biomass conversion[J]. *Fuel*, 2007, 86(10):1614-1622.
- [17] Pandey M P, Kim C S. Lignin depolymerization and conversion: A review of thermochemical methods[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2011, 34(1):29-41.
- [18] Taner F, Eratik A, Ardic I. Identification of the compounds in the aqueous phases from liquefaction of lignocellulosics[J]. *Fuel Processing Technology*, 2005, 86(4):407-418.

欢迎订阅 2016 年《农业环境科学学报》

《农业环境科学学报》是由农业部主管、农业部环境保护科研监测所、中国农业生态环境保护协会主办的全国性学术期刊。是中国科学引文数据库核心期刊、中文核心期刊、中国科技核心期刊, 列入被引频次最高的中国科技期刊 100 名之内并入选《中国学术期刊(光盘版)》。本刊还被国外多家著名检索机构收录, 如美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ), 美国《剑桥科学文摘社网站: 水系统、水科学与渔业文摘、环境工程、水资源文摘及环境科学与污染管理》等 7 种国际检索系统列为来源期刊。本刊主要刊登农业生态环境科学领域具有创新性的研究成果, 包括新理论、新技术和新方法。读者对象为从事农业科学、环境科学、林业科学、生态学、医学和资源保护等领域的科技人员和院校师生。

《农业环境科学学报》为月刊, 每月 20 日出版, 大 16 开, 208 页, 每本定价 75.00 元, 全年定价 900.00 元。国内外公开发行, 全国各地邮局征订, 邮发代号 6-64。如读者在当地邮局漏订, 可通过邮局汇款至本刊编辑部补订。

编辑部地址: 天津市南开区复康路 31 号

电话: (022)23674336

电子信箱: caep@vip.163.com nyhjkxxb@vip.163.com

邮编: 300191

传真: (022)23674336

网址: <http://www.aes.org.cn>