



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115287089 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 25

(21) 申请号 202211071505.8

(22) 申请日 2022.09.02

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115287089 A

(43) 申请公布日 2022.11.04

(73) 专利权人 香港理工大学

地址 中国香港九龙红磡香港理工大学

(72) 发明人 管健宇 吕绍元 杨智淳 原振邦

刘俊贤 谢灏贤 王怀明

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

专利代理师 吴玲

(51) Int. Cl.

C10B 53/02 (2006.01)

C10B 57/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 113920420 A, 2022.01.11

CN 114634825 A, 2022.06.17

US 4775460 A, 1988.10.04

CN 111925480 A, 2020.11.13

CA 898171 A, 1972.04.18

CN 1050401 A, 1991.04.03

CN 112574009 A, 2021.03.30

CN 101824330 A, 2010.09.08

CN 102605012 A, 2012.07.25

CN 102875343 A, 2013.01.16

CN 104789256 A, 2015.07.22

CN 105295970 A, 2016.02.03

CN 113034378 A, 2021.06.25

US 2002179493 A1, 2002.12.05

WO 2008042780 A2, 2008.04.10

谢欢;周伟;刘姝;杨大坚.四乙酰基葛根素

固体自微乳化双层片的研究.中国新药杂志

.2011,第20卷(第09期),全文.

审查员 吴国庆

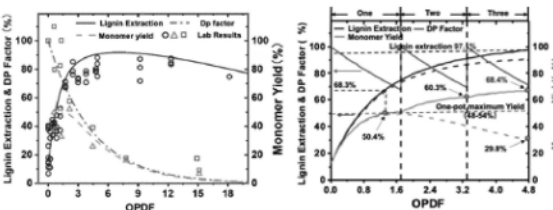
权利要求书2页 说明书11页 附图6页

(54) 发明名称

木质素制备芳香类单体方法

(57) 摘要

本申请提供了一种木质素芳香类单体制备方法,包括:根据预处理优化模型预测不同预处理条件下的裂解产率,并从不同预处理条件中确定裂解产率最高的预处理条件为目标预处理条件;目标预处理条件包括预处理液中酸性催化剂的浓度、预处理温度、预处理反应时间;对生物质原料进行破碎和预萃取;根据目标预处理条件配置预处理液,将破碎和预萃取的产物与预处理液混合后加入预处理反应器,并根据目标预处理条件进行预处理并收集产物,得到酸性富木质素溶液;对酸性富木质素溶液进行中和,得到中性的富木质素溶液;将富木质素溶液进行裂解得到木质素芳香类单体。该方法以最优的预处理条件对生物质原料进行处理,兼顾了木质素完整性和芳香类单体产率。



1. 一种木质素制备芳香类单体方法,其特征在于,包括:

根据预处理优化模型预测不同预处理条件下的裂解产率,并从所述不同预处理条件中确定所述裂解产率最高的预处理条件为目标预处理条件;所述目标预处理条件包括预处理液中酸性催化剂的浓度、预处理温度、预处理反应时间;所述预处理优化模型包括第一表达式、第二表达式和第三表达式;

其中,第一表达式包括:

$$OPDF = e^{\left( \alpha + \frac{E}{RT} + \beta \cdot C + \gamma C_s \right)} \cdot C \cdot t;$$

其中,OPDF为木质素产率参数, $\alpha$ 为阿伦尼乌斯方程修正系数, $E$ 为反应活化能, $R$ 为摩尔气体常数, $T$ 为预处理反应温度, $\beta$ 为酸水解修正系数, $C$ 为所述预处理液中酸性催化剂的浓度, $C_s$ 为所述预处理液中有有机溶剂的浓度, $\gamma$ 为溶剂修正系数, $t$ 为所述预处理反应时间;

第二表达式包括:

$$X_R = \theta^{-OPDF} + (1 - \theta)^{-f \cdot OPDF};$$

其中, $f$ 是水解速率修正参数, $\theta$ 为半纤维素低结晶度占比, $X_R$ 为半纤维素水解分离率;

第三表达式包括:

$$L_R = 1 - (L_p + X_R(1 - L_p) \times F_b - (L_p + X_R(1 - L_p) \times F_b) \times K_c \times OPDF);$$

$$L_p = 0.002 \times K - 0.5724;$$

其中, $L_R$ 为木质素的分离率, $L_p$ 是物理分离的木质素, $F_b$ 为水解木质素分离系数, $K_c$ 为缩合系数, $K$ 为开尔文温度;

所述根据预处理优化模型预测不同预处理条件下的裂解产率,并从所述不同预处理条件中确定所述裂解产率最高的预处理条件为目标预处理条件,包括:

将初始预处理条件输入所述第一表达式,得到在所述初始预处理条件下的木质素产率参数OPDF;

根据木质素产率参数OPDF以及所述第二表达式得到半纤维素水解分离率 $X_R$ ;

根据半纤维素水解分离率 $X_R$ 以及所述第三表达式得到在当前的初始预处理条件下的木质素的分离率 $L_R$ ;

根据木质素的分离率 $L_R$ 确定当前的所述初始预处理条件下的裂解产率;

若在当前的所述初始预处理条件下的裂解产率未达到最高,则更新当前的所述初始预处理条件,并返回所述将初始预处理条件输入所述第一表达式的步骤,直至在当前的所述初始预处理条件下的裂解产率达到最高,以当前所述初始预处理条件为所述预处理条件;

对生物质原料进行破碎和预萃取;

根据所述预处理液中酸性催化剂的浓度配置所述预处理液,将破碎和预萃取的产物与所述预处理液混合后加入预处理反应器,并根据所述预处理温度、所述预处理反应时间控制所述预处理反应器以进行预处理;

将所述预处理后已冷却的所述反应器内的溶液收集,得到酸性富木质素溶液;

根据所述预处理液中酸性催化剂的浓度对所述酸性富木质素溶液进行中和,得到中性

的富木质素溶液；

将所述富木质素溶液加入裂解反应器中进行裂解得到木质素芳香类单体。

2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述将所述富木质素溶液加入裂解反应器中进行裂解得到木质素芳香类单体包括：

将所述富木质素溶液、金属碳基催化剂加入所述裂解反应器；

将所述裂解反应器密封，打开所述裂解反应器的进气口和出气口，从所述进气口通入氮气，以排除所述裂解反应器中的空气，再从所述进气口通入氢气，并在排除所述裂解反应器中的氮气后关闭所述出气口，直至所述裂解反应器中的压力达到第一压力时关闭所述进气口；

在所述裂解反应器中的压力达到所述第一压力后，将所述裂解反应器内的温度提高到第一温度并进行第一时间的裂解反应；

在进行所述第一时间的所述裂解反应后，冷却所述裂解反应器至室温并释放所述裂解反应器中的氢气，直至所述裂解反应器内部的压力与外部一致时，打开所述裂解反应器并收集所述裂解反应器内的溶液；

对收集到的溶液进行萃取和蒸馏，得到木质素芳香类单体。

3. 根据权利要求2所述的方法，其特征在于，所述第一压力位20~40bar，所述第一温度为230~250℃，所述第一时间为3~12小时。

4. 根据权利要求2所述的方法，其特征在于，所述金属碳基催化剂包括5%铂碳、5%钨碳；所述金属碳基催化剂的质量可由以下方式确定：

根据木质素产率参数确定所述富木质素溶液中木质素的预估质量；

从预设比例范围中选择目标比例，根据所述目标比例以及所述预估质量，确定所述金属碳基催化剂的质量；所述预设比例范围为1:1~1:10。

5. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述对生物质原料进行破碎和预萃取包括：

将所述生物质原料进行干燥，使生物质原料的含水量达到第一含水量；

将干燥后的所述生物质原料进行研磨，使研磨后的粉末颗粒直径小于预设直径；

利用萃取溶剂对研磨后的所述生物质原料进行萃取，以分离研磨后的所述生物质原料中的有机萃取物；

对萃取后的所述生物质原料进行干燥，直至萃取后的所述生物质原料的含水量达到第二含水量。

6. 根据权利要求5所述的方法，其特征在于，所述第一含水量为40%，所述预设直径为5mm，所述萃取溶剂为1:1体积比的乙醇和甲苯，所述第二含水量为5%。

7. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述预处理液包括50%重量的有机溶剂、10%重量的水；所述有机溶剂包括乙醇、乙二醇、1-4丁二醇、1-4二氧六烷或四氢呋喃。

8. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述酸性催化剂包括硫酸、盐酸、氯化铁或对甲苯磺酸。

9. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述生物质原料包括油茶果壳、桉树或松树。

## 木质素制备芳香类单体方法

### 技术领域

[0001] 本申请涉及生物质资源利用技术领域,尤其涉及一种木质素制备芳香类单体方法。

### 背景技术

[0002] 随着当今减少对化石燃料依赖的需求不断增加,用木质素基生物复合材料替代化石燃料成为了绝佳的方案。生物质是人类能够长久依赖的、足以支撑人类生存发展的、唯一可大规模再生的理想能源和有机碳资源,也是地球上除了淀粉之外最大的糖储备和芳香类化合物单元。生物炼制正是以生物质为主要原料,通过生物转化技术和化学加工过程的结合,将其加工成为一系列重要的平台化合物,实现原料充分利用和产品价值最大化。其中产生的芳香类单体包括(对香豆醇、松柏醇、芥子醇和4-丙基愈创木酚等)具有广泛的应用前景如高价值医药产品合成,或作为一种清洁的生物燃料等取代化石燃料等。

[0003] 许多经济作物的副产物中蕴含了丰富的木质素,例如油茶果的果壳。而在从这类生物质原料中制备木质素芳香类单体的过程中,难以避免分离效率和木质素完整性的冲突,导致木质素芳香类单体产率有限,阻碍产业化生产的大规模实施。

### 发明内容

[0004] 本申请的目的旨在至少能解决上述的技术缺陷之一,特别是现有技术中分离效率和木质素完整性难以兼顾导致的木质素芳香类单体产率有限的问题。

[0005] 本申请实施例提供了一种木质素制备芳香类单体方法,包括:

[0006] 根据预处理优化模型预测不同预处理条件下的裂解产率,并从不同预处理条件中确定裂解产率最高的预处理条件为目标预处理条件;目标预处理条件包括预处理液中酸性催化剂的浓度、预处理温度、预处理反应时间;

[0007] 对生物质原料进行破碎和预萃取;

[0008] 根据预处理液中酸性催化剂的浓度配置预处理液,将破碎和预萃取的产物与预处理液混合后加入预处理反应器,并根据预处理温度、预处理反应时间控制预处理反应器以进行预处理;

[0009] 将预处理后已冷却的反应器内的溶液收集,得到酸性富木质素溶液;

[0010] 根据预处理液中酸性催化剂的浓度对酸性富木质素溶液进行中和,得到中性的富木质素溶液;

[0011] 将富木质素溶液加入裂解反应器中进行裂解得到木质素芳香类单体。

[0012] 在其中一个实施例中,预处理优化模型包括第一表达式、第二表达式和第三表达式;

[0013] 其中,第一表达式为:

$$[0014] \quad OPDF = e^{\left( \alpha + \frac{E}{RT} + \beta \cdot C + \gamma C_s \right)} \cdot C \cdot t$$

[0015] 其中,OPDF为木质素产率参数, $\alpha$ 为阿伦尼乌斯方程修正系数, $E$ 为反应活化能, $R$ 为摩尔气体常数, $T$ 为预处理反应温度, $\beta$ 为酸水解修正系数, $C$ 为预处理液中酸性催化剂的浓度, $C_s$ 为预处理液中有有机溶剂的浓度, $\gamma$ 为溶剂修正系数, $t$ 为预处理反应时间;

[0016] 第二表达式为:

$$[0017] \quad X_R = \theta^{-OPDF} + (1 - \theta)^{-f \cdot OPDF}$$

[0018] 其中, $f$ 是水解速率修正参数, $\theta$ 为半纤维素低结晶度占比, $X_R$ 为半纤维素水解分离率;

[0019] 第三表达式包括:

$$[0020] \quad L_R = 1 - (L_p + X_R(1 - L_p) \times F_b - (L_p + X_R(1 - L_p) \times F_b) \times K_c \times OPDF$$

$$[0021] \quad L_p = 0.002 \times K - 0.5724$$

[0022] 其中, $L_R$ 为木质素的分离率, $L_p$ 是物理分离的木质素, $F_b$ 为水解木质素分离系数, $K_c$ 为缩合系数, $K$ 为开尔文温度;

[0023] 根据预处理优化模型预测不同预处理条件下的裂解产率,并从不同预处理条件中确定裂解产率最高的预处理条件为目标预处理条件,包括:

[0024] 将初始预处理条件输入第一表达式,得到在初始预处理条件下的木质素产率参数OPDF;

[0025] 根据木质素产率参数OPDF以及第二表达式得到半纤维素水解分离率 $X_R$ ;

[0026] 根据半纤维素水解分离率 $X_R$ 以及第三表达式得到在当前的初始预处理条件下的木质素的分离率 $L_R$ ;

[0027] 根据木质素的分离率 $L_R$ 确定当前的初始预处理条件下的裂解产率;

[0028] 若在当前的初始预处理条件下的裂解产率未达到最高,则更新当前的初始预处理条件,并返回将初始预处理条件输入第一表达式的步骤,直至在当前的初始预处理条件下的裂解产率达到最高,以当前初始预处理条件为预处理条件。

[0029] 在其中一个实施例中,将富木质素溶液加入裂解反应器中进行裂解得到木质素芳香类单体包括:

[0030] 将富木质素溶液、金属碳基催化剂加入裂解反应器;

[0031] 将裂解反应器密封,打开裂解反应器的进气口和出气口,从进气口通入氮气,以排除裂解反应器中的空气,再从进气口通入氢气,并在排除裂解反应器中的氮气后关闭出气口,直至裂解反应器中的压力达到第一压力时关闭进气口;

[0032] 在裂解反应器中的压力达到第一压力后,将裂解反应器内的温度提高到第一温度并进行第一时间的裂解反应;

[0033] 在进行第一时间的裂解反应后,冷却裂解反应器至室温并释放裂解反应器中的氢气,直至裂解反应器内部的压力与外部一致时,打开裂解反应器并收集裂解反应器内的溶液;

[0034] 对收集到的溶液进行萃取和蒸馏,得到木质素芳香类单体。

[0035] 在其中一个实施例中,第一压力位20~40bar,第一温度为230~250℃,第一时间为3~12小时。

[0036] 在其中一个实施例中,金属碳基催化剂包括5%铂碳、5%钨碳;金属碳基催化剂的质量可由以下方式确定:

- [0037] 根据木质素产率参数确定富木质素溶液中木质素的预估质量；
- [0038] 从预设比例范围中选择目标比例，根据目标比例以及预估质量，确定金属碳基催化剂的质量；预设比例范围为1:1~1:10。
- [0039] 在其中一个实施例中，对生物质原料进行破碎和预萃取包括：
- [0040] 将生物质原料进行干燥，使生物质原料的含水量达到第一含水量；
- [0041] 将干燥后的生物质原料进行研磨，使研磨后的粉末颗粒直径小于预设直径；
- [0042] 利用萃取溶剂对研磨后的生物质原料进行萃取，以分离研磨后的生物质原料中的有机萃取物；
- [0043] 对萃取后的生物质原料进行干燥，直至萃取后的生物质原料的含水量达到第二含水量。
- [0044] 在其中一个实施例中，第一含水量为40%，预设直径为5mm，萃取溶剂为1:1体积比的乙醇和甲苯，第二含水量为5%。
- [0045] 在其中一个实施例中，预处理液包括50%重量的有机溶剂、10%重量的水；有机溶剂包括乙醇、乙二醇、1-4丁二醇、1-4二氧六烷或四氢呋喃。
- [0046] 在其中一个实施例中，酸性催化剂包括硫酸、盐酸、氯化铁或对甲苯磺酸。
- [0047] 在其中一个实施例中，生物质原料包括油茶果壳、桉树或松树。
- [0048] 从以上技术方案可以看出，本申请实施例具有以下优点：
- [0049] 基于上述任一实施例，基于预处理优化模型，推理出可兼顾木质素完整性和木质素芳香类单体产率的最佳预处理条件，在该预处理条件下对生物质原料进行预处理，优化了后续裂解过程中木质素分离和裂解效果，使得该过程能进行连续产业化生产的同时使得木质素单体产率达到最大值，解决了目前木质素分离裂解工艺无法产业化的主要问题。

## 附图说明

- [0050] 为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动性的前提下，还可以根据这些附图获得其它的附图。
- [0051] 图1为不同预处理条件对生物质木质素分离的影响；
- [0052] 图2为木质素裂解产生的各木质素单体的示意图；
- [0053] 图3为建立预处理优化模型时的拟合过程数据；
- [0054] 图4为根据预处理优化模型确定目标预处理条件的流程图；
- [0055] 图5为木质素分解率、Dp系数以及裂解产率随OPDF的变化情况图；
- [0056] 图6为木质素在不同OPDF下的2D-HSQC谱图；
- [0057] 图7为木质素的不同OPDF下的FT-IR谱图；
- [0058] 图8为木质素的各单元间连接键在随OPDF的变化而变化的谱图；
- [0059] 图9为木质素加氢裂解的所得到的各木质素单体的GPC谱图；
- [0060] 图10为各类木质素单体的产率和所有木质素单体总产率的随OPDF的变化情况图。

## 具体实施方式

[0061] 下面将结合本申请实施例中的附图,对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0062] 木质纤维素是一种复杂的聚合物,其中纤维素、半纤维素和木质素交联在一起形成生物质,对化学和生物降解表现出顽固性。生物质的种类、来源、生长年限、和储存条件对生物质的顽固性和理化结构都有较大的影响。在生物精炼工艺中,为了生物质的高效利用,预处理分离工艺是必要的,以减少生物质的顽固性,改变其理化性质,提高生物质对酶和化学物质的反应灵敏性。此外,预处理分离还有助于将生物质分离成不同的部分,从而增加整个生物质的价值。

[0063] 有机溶剂预处理因其具有高度的木质素可回收性受到了越来越多的关注。同时酸催化有机溶剂也是研究最广泛的预处理方法,其目标是裂解醚键以溶解半纤维素和木质素(使纤维素作为不溶性底物)。然而在预处理过程中,使用无机酸会导致形成苄基碳阳离子中间体,然后该中间体经过水解形成缩合木质素结构(希伯特酮和均苯甲醛)。这类结构会导致木质素裂解单体的产率下降,最终使得潜在经济价值下降,高顽固性的木材例如油茶果在预处理需要更严格的条件,这将增加木质素缩聚的可能性。

[0064] 在木质素制备工艺中,目前主流的技术主要分为一锅催化加氢和两步木质素分离加氢,在一锅催化加氢中由于生物质进料和催化剂都是固体,所以无法进行连续操作,目前常采用间歇反应釜进行反应,尽管一锅法可以都达到裂解的木质素单体产率理论极限,但该方法在反应过程中,催化剂会和反应后剩余的生物质底物混合最终导致催化剂的失活或丢失,反应效率和催化剂利用率极低,同时催化剂价格昂贵占整体反应成本的40%以上,导致目前该方法无法产业化。

[0065] 而两步木质素分离加氢工艺中,通过有机溶剂预处理,以溶剂形态分离生物质中的木质素,通过简单的过滤可低成本分离固体纤维素和半纤维素。溶解的木质素可以在简单的加工后直接以溶剂的状态加入加氢裂解反应器中,从而进行连续加氢反应。由于进料为溶剂,通过固定床反应釜,可以有效的重复利用催化剂,从而解决一锅法最主要的不足。但在有机溶剂预处理过程中,木质素结构难以避免的会被破坏,使得木质素质量下降最终使得裂解产率降低至极限产率的5-80%,这一过程将严重影响这一工艺的潜在价值。并且,在木质素裂解过程中,木质素增值对于木质纤维素生物精炼工艺的可持续性和经济性的起到重要的作用。虽然纤维素的催化转化已经取得了长足的进步,但木质素增值仍然是生物精炼工艺中最核心的环节。在此背景下,“木质素优先”生物精炼工艺被提出,该工艺可以使得木质素在40-100bar氢气压力下,在Ru/C或Pd/C催化剂的催化下,在200-230摄氏度的四氢呋喃(THF)溶液中进行加氢裂解,最终大约90%的木质素以“木质素油”的形式获得,主要由酚类单体组成,如4-n-丙基愈创木酚和4-n-丙基丁香酚(木质素芳香类单体),其次是二聚体和小分子低聚物。但在其分离过程中容易发生不可逆的缩合,这是解聚无效的根本原因。图1即展示了不同预处理条件下,木质素(LRM)、纤维素(CRM)和半纤维素(HCRM)的含量。同时,不同的生物质具有不同的生物顽固性,这意味着预处理方案使用的情况具有局限性,需要根据生物质进料情况实时进行调整。



[0066] 生物质原料的种类有许多,包括油茶果壳、桉树、松树等。而油茶果是东南亚地区最有价值的作物之一,油茶果生产的茶油因其对健康有益而被广泛的消费,在油茶产业中使用的每吨油茶果大约会产生0.54吨油茶果壳废料,占总生物质质量一半以上。其中,大部分油茶果壳废料被丢弃或作为低效率的能源被回收利用。这导致大量的温室气体排放,同时由于油茶果含有大量的萃取物,埋入地下会导致茶皂素渗透,对水生动物产生毒性作用。而与传统木材相比油茶果壳具有更加丰富的木质素含量(12%~14%的纤维素、26%~32.3%的木质素和19%~32.8%的半纤维素),因此,油茶果壳在生产木质素衍生化合物和材料方面具有巨大潜力,下文以生物质原料为油茶果壳为例进行说明。

[0067] 实施例1,本申请为了解决上述工艺中的局限,提供了一种木质素芳香族单体制备方法,包括:

[0068] a)根据预处理优化模型预测不同预处理条件下的裂解产率,并从不同预处理条件中确定裂解产率最高的预处理条件为目标预处理条件;目标预处理条件包括预处理液中酸性催化剂的浓度、预处理温度、预处理反应时间。

[0069] 具体而言,由于两步加氢法中预处理条件将大大影响最后的产出,本公开通过多次预处理实验,建立了可根据选用的预处理条件预测在选用的预处理条件下进行预处理对木质素的最终产量进行预测的预处理优化模型。该模型可以模拟在各种操作温度、时间和酸催化剂浓度下的生物质分离和木质素冷凝的性能,因此可根据预处理优化模型选择出最佳的酸性催化剂的浓度、预处理温度、预处理反应时间。

[0070] b)对生物质原料进行破碎和预萃取。

[0071] c)根据预处理液中酸性催化剂的浓度配置预处理液,将破碎和预萃取的产物与预处理液混合后加入预处理反应器,并根据预处理温度、预处理反应时间控制预处理反应器以进行预处理。

[0072] d)将预处理后已冷却的反应器内的溶液收集,得到酸性富木质素溶液。

[0073] e)根据预处理液中酸性催化剂的浓度对酸性富木质素溶液进行中和,得到中性的富木质素溶液。

[0074] f)将富木质素溶液加入裂解反应器中进行裂解得到木质素芳香类单体。

[0075] 本实施例中,预处理液优选包括50%重量的有机溶剂、10%重量的水。有机溶剂优选包括乙醇、乙二醇、1-4丁二醇、1-4二氧六烷或四氢呋喃。

[0076] 本实施例中,酸性催化剂优选包括硫酸、盐酸、氯化铁或对甲苯磺酸。酸性催化剂在预处理液中的体积摩尔浓度为0~400mmol/L,具体可根据预处理条件中的酸性催化剂的浓度确定。

[0077] 在本实施例中,步骤d)在预处理完成后,优选通过自然风冷却到室温。收集反应器内的溶液时可通过对反应器内的产物进行过滤,其中液体部分为酸性富木质素溶液,固体部分为去木质素生物质。

[0078] 在本实施例中,步骤e)中通过加入与酸性催化剂对应的碱性物质(如碳酸钠)可将酸性富木质素溶液调整为中性。中和过程中可能出现黑色不溶物沉淀(氯化钠和碳水化合物),通过过滤可轻易分离,分离后的溶液称为富木质素溶液。

[0079] 在本实施例中,如图2所示,步骤f)所指的木质素芳香类单体包括香豆醇、松柏醇、芥子醇和4-丙基愈创木酚等,如下表。



[0080]

名称	化学式	芳香类单体英文名称	芳香类单体中文名称	MW	气相色谱仪停留时间(分钟)
M1	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O	p-cresol	对甲苯酚	108.138	6.733
M2	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	2-methoxyphenol	愈创木酚	124.14	6.99
M3	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O	4-ethylphenol	4-乙基苯酚	122.164	7.274
M4	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	2-methoxy-4-methylphenol	2-甲氧基-4-甲基苯酚	138.164	7.456
M5	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	4-ethyl-2-methoxyphenol	4-乙基愈创木酚	152.19	7.793
M6	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	2,6-dimethoxyphenol	2, 6-二甲氧基苯酚	154.163	8.05
M7	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	2-methoxy-4-propylphenol	2-甲氧基-4-丙基苯酚	166.217	8.12
M8	C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	2,6-dimethoxy-4-methylphenol	4-甲基-2, 6-二甲氧基苯酚	166.19	8.37

[0081]

M9	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	4-ethyl-2,6-dimethoxyphenol	4-乙基-2, 6-二甲氧基苯酚	182.216	8.626
M10	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	2,6-dimethoxy-4-propylphenol	4-丙基-2, 6-二甲氧基苯酚	196.24	8.87
M11	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	4-(3-hydroxypropyl)-2-methoxyphenol	3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1-丙醇	182.216	9.013
M12	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	(E)-4-(3-hydroxyprop-1-en-1-yl)-2-methoxyphenol	松柏醇	180.2	9.261
M13	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	4-(3-hydroxypropyl)-2,6-dimethoxyphenol	二氢芥子醇	212.242	9.65
M14	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	(E)-4-(3-hydroxyprop-1-en-1-yl)-2,6-dimethoxyphenol	芥子醇	210.226	9.905

[0082] 实施例2, 上述步骤a) 中预处理优化模型是通过大量控制变量的实验和数理模型, 所建立的木质素分离评估模型。该评估模型使用生物质中的木聚糖作为指示剂, 利用其对酸性环境表现出的敏感酸性和在酸性环境中的降解速率遵循Arrhenius一级动力学来量化多元有机溶剂体系中的酸性催化剂电离情况, 该模型具体为包括第一表达式、第二表达式和第三表达式。

[0083] 其中, 第一表达式包括:

[0084] 
$$OPDF = e^{\left( \alpha + \frac{E}{RT} + \beta \cdot C + \gamma C_s \right)} \cdot C \cdot t$$

[0085] 其中,OPDF为木质素产率参数, $\alpha$ 为阿伦尼乌斯方程修正系数,E为反应活化能,R为摩尔气体常数(J/(mol·K)),T为预处理反应温度(K), $\beta$ 为酸水解修正系数,C为预处理液中酸性催化剂的浓度(mol/L), $C_s$ 为预处理液中有机溶剂的浓度(mol/L), $\gamma$ 为溶剂修正系数,t为预处理反应时间(分钟)。

[0086] 第二表达式包括:

[0087] 
$$X_R = \theta^{-OPDF} + (1 - \theta)^{-f \cdot OPDF}$$

[0088] 其中,f是水解速率修正参数, $\theta$ 为半纤维素低结晶度占比, $X_R$ 为半纤维素水解分离率;

[0089] 第三表达式包括:

[0090] 
$$L_R = 1 - (L_p + X_R(1 - L_p) \times F_b - (L_p + X_R(1 - L_p) \times F_b) \times K_c \times OPDF$$

[0091] 
$$L_p = 0.002 \times K - 0.5724$$

[0092] 其中, $L_R$ 为木质素的分离率, $L_p$ 是物理分离的木质素, $F_b$ 为水解木质素分离系数, $K_c$ 为缩合系数。具体而言, $L_p$ 代表物理分离的木质素, $F_b$ 是由半纤维素水解后导致的木质素分离所对应的分离系数。其中,物理分离的木质素 $L_p$ 是通过在不同温度下不加酸的实验获得,结果如下表:

[0093]

温度T(°C)	开尔文温度K	物理分离木质素 $L_p$
20	293	0%
80	353	14.2%
121	394	27.2%
230	503	42.7%

[0094] 三个表达式中,除了和预处理条件相关的T、t、C、 $C_s$ 以外的参数可通过多参数拟合的方式得到。拟合过程如下:计算溶剂中有机溶剂和酸性催化剂的摩尔浓度(C和 $C_s$ ),将结果带入第一表达式。E为反应活化能常数,经验值为(91000J/mole),根据相关检验预设参数拟合范围,其中阿伦尼乌斯方程修正系数 $\alpha$ (10-30),酸水解修正系数 $\beta$ (0-50),溶剂修正系数 $\gamma$ (-10-0),水解速率修正参数f(0-1),步长为0.0001。开始参数拟合,将第一表达式的结果带入第二表达式获得水解分离效率 $X_R$ 的预测值随后与实验结果对比,通过调整半纤维素低结晶度占比 $\theta$ 获得最小误差( $R^2 > 0.88$ )。图3左侧 $X_R$ 相关的曲线即为通过多次预实验建立的木质素产率参数OPDF与半纤维素消解效率 $X_R$ 之间的关系。右侧即为基于半纤维素消解效率 $X_R$ 与木质素分离率 $L_R$ 之间的关系建立起的木质素产率参数OPDF与预处理后木质素分离率 $L_R$ 之间的关系。最终获得最终拟合结果如下表:

[0095]

参数	$\alpha$	$\beta$	E	$\theta$	f	$\gamma$	$F_b$	$K_c$
	11.17	0.97	91000	0.35	0.1894	-0.049	0.98	0.0154

[0096] 请参阅图4,根据预处理优化模型预测不同预处理条件下的裂解产率,并从不同预处理条件中确定裂解产率最高的预处理条件为目标预处理条件,包括:

[0097] 1)将初始预处理条件输入第一表达式,得到在初始预处理条件下的木质素产率参数OPDF。

[0098] 2) 根据木质素产率参数OPDF以及第二表达式得到半纤维素水解分离率 $X_R$ 。

[0099] 3) 根据半纤维素水解分离率 $X_R$ 以及第三表达式得到在初始预处理条件下的木质素的分离率 $L_R$ 。

[0100] 4) 根据木质素的分离率 $L_R$ 确定当前的初始预处理条件下的裂解产率。

[0101] 5) 若在当前的初始预处理条件下的裂解产率未达到最高,则更新当前的初始预处理条件,并返回将初始预处理条件输入第一表达式的步骤,直至在当前的初始预处理条件下的裂解产率达到最高,以当前初始预处理条件为预处理条件。

[0102] 根据预处理优化模型计算OPDF系数,以推测木质素单体的裂解产率。继而优化预处理条件,最后得到最佳的操作温度时间和酸催化剂的浓度,使得预处理系统在大规模连续木质素裂解工艺中,避免了预处理阶段能量的浪费和尽可能保留了木质素结构的完整性。

[0103] 请参阅图5,步骤4)中根据木质素的分离率 $L_R$ 确定当前的初始预处理条件下的裂解产率具体包括:根据木质素的分离率 $L_R$ 以及Dp系数确定裂解产率,由于木质素裂解产率受到生物质种类的影响,(如桉树的单体理论裂解率为45%油茶果为18.23%,故为了归一化生物质种类的影响,在本发明中使用归一化的木质素Dp值做为裂解系数(当OPDF等于0时代表生物质的理论极限产率)。归一化Dp系数的计算方程如下,通过木质素裂解实验确定。方程如下

[0104] 第四表达式为:

$$[0105] \quad Dp = \frac{\text{Monomer yield}_{\text{当前}}}{\text{Monomer yield}_{\text{OPDF=0}}}$$

[0106] 基于该表达式,本发明通过大量实验建立了OPDF与Dp系数的关联系,通过曲线拟合获得Dp系数,拟合结果请参阅图5(左)以及下表:

[0107]

OPDF 值	裂解单体产率/质量木质素	归一化木质素 DP 值
0	18.23%	100.00%
0.31	16.77%	91.99%
0.59	16.47%	90.35%
1.31	15.27%	83.76%
1.9	11.12%	61.00%
2.14	7.54%	41.36%
4.45	5.97%	32.75%

[0108] 上述Dp系数的曲线的拟合过程中除了裂解实验外还需考虑木质素结构,即需构建OPDF与木质素的完整性和结构参数。结构参数表征为木质素的官能团的含量( $\beta$ -O-4, $\beta$ - $\beta$ , $\beta$ -5),如图6所示,展示了各官能团在不同OPDF下的2D-HSQC谱图情况。图7展示了木质素在不同OPDF下的红外光谱图(FT-IR),图7右侧的曲线,OPDF从上至下依次递减。上述多次实验

可基于生物质分馏动力学进行,包括不同温度(121-165℃)、酸类型(例如,无机酸、有机酸、路易斯酸)/负载量(50-400mmol/L)和反应时间(0-24h),并通过控制变量的实验进行研究。还将进行木质素解聚作为主要信息,提供更精准的生物炼制过程控制,尤其是其分子量分布和潜在的单体产率。基于所制备的有机溶剂木质素(OSL),将分析这些OSL的不同反应性,包括内部连接、分子量分布和官能团,这将有助于不同的潜在应用。

[0109] 图8展示了各官能团的单元间连接键(Inner-unit Linkage)随OPDF的变化情况,具体数据为:

	OPDF	$\beta$ -O-4	$\beta$ - $\beta$	$\beta$ -5	S/G
[0110]	0	50.06%	12.97%	10.82%	71.00%
	0.31	50.28%	6.64%	6.00%	68.07%
	0.59	47.44%	11.14%	6.97%	68.52%
	1.31	43.11%	4.90%	7.03%	86.73%
	1.9	36.18%	12.43%	5.27%	112.30%
	2.14	39.68%	11.80%	5.23%	81.03%
[0111]	4.45	27.50%	2.27%	4.21%	97%
	15.1	9.37%	4.08%	3.91%	124.01%

[0112] 考虑木质素单体的产率时,还可同时考虑保留更高含量的b-O-4键和修饰的官能团,兼顾产率和选择性。图9展示了不同OPDF下通过加氢裂解的方式提取木质素单体时的产物的凝胶色谱分析(GPC)图谱。图10展示了不同OPDF下各类木质素单体的产率和所有木质素单体总产率的变化情况。

[0113] 实施例3,从富木质素溶液中提取出木质素芳香类单体的方式。

[0114] 可以通过对富木质素溶液加入裂解反应器中进行裂解得到木质素芳香类单体。其中,将富木质素溶液加入裂解反应器中进行裂解得到木质素包括:

[0115] 1)将富木质素溶液、金属碳基催化剂加入裂解反应器。

[0116] 2)将裂解反应器密封,打开裂解反应器的进气口和出气口,从进气口通入氮气,以排除裂解反应器中的空气,再从进气口通入氢气,并在排除裂解反应器中的氮气后关闭出气口,直至裂解反应器中的压力达到第一压力时关闭进气口。

[0117] 3)在裂解反应器中的压力达到第一压力后,将裂解反应器内的温度提高到第一温度并进行第一时间的裂解反应。

[0118] 4)在进行第一时间的裂解反应后,冷却裂解反应器至室温并释放裂解反应器中的氢气,直至裂解反应器内部的压力与外部一致时,打开裂解反应器并收集裂解反应器内的溶液。

[0119] 5)对收集到的溶液进行萃取和蒸馏,得到木质素。

[0120] 本实施例中,金属碳基催化剂优选包括5%铂碳、5%钨碳。金属碳基催化剂的质量可由以下方式确定:根据木质素产率参数确定富木质素溶液中木质素的预估质量;从预设比例范围中选择目标比例,根据目标比例以及预估质量,确定金属碳基催化剂的质量;预设比例范围为1:1~1:10。具体而言,根据木质素裂解结构,可以调整从预设比例范围选择一个合适的目标比例。

[0121] 本实施例中步骤2)中优选的,可通过从进气口通入3~5分钟的氮气以保证全部空

气排出裂解反应器。在通过向裂解反应器中反复通入氢气(如3~5次),以冲洗裂解反应器,保证全部氮气排出裂解反应器。并在全部氮气排出裂解反应器后,关闭出气口,由进气口通入氢气直到反应器内常温平衡压力达到20~40bar,即第一压力为20~40bar。

[0122] 本实施例中步骤3)中优选的,在裂解反应器中的压力达到第一压力后,将裂解反应器的温度提升至第一温度(230~250℃),进行3~12小时的反应。

[0123] 本实施例中步骤4)中优选的,可通过水冷设备快速将裂解反应器温度降低至室温,随后释放裂解反应器中氢气,待裂解反应器内外压力一致,打开裂解反应器。对裂解反应器中的物料进行过滤,其中,固体是可重复使用的金属碳基催化剂,溶液中含有裂解后的木质素单体,通过萃取和蒸馏可以分离得到纯的木质素单体。

[0124] 图五(左)实线展示了OPDF与木质素分离效率的关系,其中虚线表示了归一化的木质素产率,可以观测到随着OPDF增加,木质素单体产率上升在OPDF值上升至1.6后达到产率峰值,随后单体产率下降.通过将OPDF模型优化将与处理条件控制在OPDF=1.6更换预处理溶剂,可以有效的将产率由28.75%提升至67.17%,同时达到95%的木质素分离效率(图五(右)).优化前优化后的产率如表所示:

[0125]

OPDF 值	归一化木质素产率/ 质量木质素(优化 前)	归一化木质素产率/质量 木质素(OPDF 优化后)
0	12.4%	12.4%
0.6	39.2%	39.6%
1.2	48.4%	49.2%
1.8	49.3%	52.4%
2.4	46.7%	58.7%
3	42.7%	61.5%
3.6	38.3%	63.8%
4.2	34.0%	65.9%
4.8	30.0%	67.0%
5.0	28.75%	67.17%

[0126] 其中,归一化木质素的产率计算方法如下:

$$[0127] \quad \text{木质素产率(\%)} = \frac{\text{木质素分离效率} \times \text{归一化裂解率}}{\text{生物质木质素含量} \times \text{理论极限裂解效率}}$$

[0128] 实施例4,对生物质原料进行破碎和预萃取的具体流程包括:

[0129] 1)将生物质原料进行干燥,使生物质原料的含水量达到第一含水量。

[0130] 2)将干燥后的生物质原料进行研磨,使研磨后的粉末颗粒直径小于预设直径。

[0131] 3)利用萃取溶剂对研磨后的生物质原料进行萃取,以分离研磨后的生物质原料中

的有机萃取物。

[0132] 4)对萃取后的生物质原料进行干燥,直至萃取后的生物质原料的含水量达到第二含水量。

[0133] 本实施例步骤1)中干燥方式可以为在室外晒干,如在室外进行48小时的晒干,去除其百分之60%的水分,使生物质原料的含水量达到40%。

[0134] 本实施例步骤2)中可以将干燥的生物质原料通过金属研磨设备研磨,将其破碎至直径小于5mm,过筛后将粉末收集。

[0135] 本实施例步骤3)中可通过索氏提取法,利用乙醇和甲苯(1:1体积比)的萃取溶剂对收集到的粉末进行处理,以分离粉末中的有机萃取物。处理时的温度可以为80℃,时间为24小时。

[0136] 本实施例步骤4)中可通过在一定温度(如105℃)的通风干燥箱中进行干燥,以去除残余的萃取溶剂和游离水,干燥时间可以为48小时,直至生物质原料中的含水量小于5%。最后得到的产物即为无萃取物的生物质原料,可等待预处理分离实验使用。

[0137] 最后,还需要说明的是,在本文中,诸如第一和第二等之类的关系术语仅仅用来将一个实体或者操作与另一个实体或操作区分开来,而不一定要求或者暗示这些实体或操作之间存在任何这种实际的关系或者顺序。而且,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。在没有更多限制的情况下,由语句“包括一个……”限定的要素,并不排除在包括要素的过程、方法、物品或者设备中还存在另外的相同要素。

[0138] 本说明书中各个实施例采用递进的方式描述,每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处,各个实施例之间可以根据需要进行组合,且相同相似部分互相参见即可。

[0139] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本申请。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本申请的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本申请将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

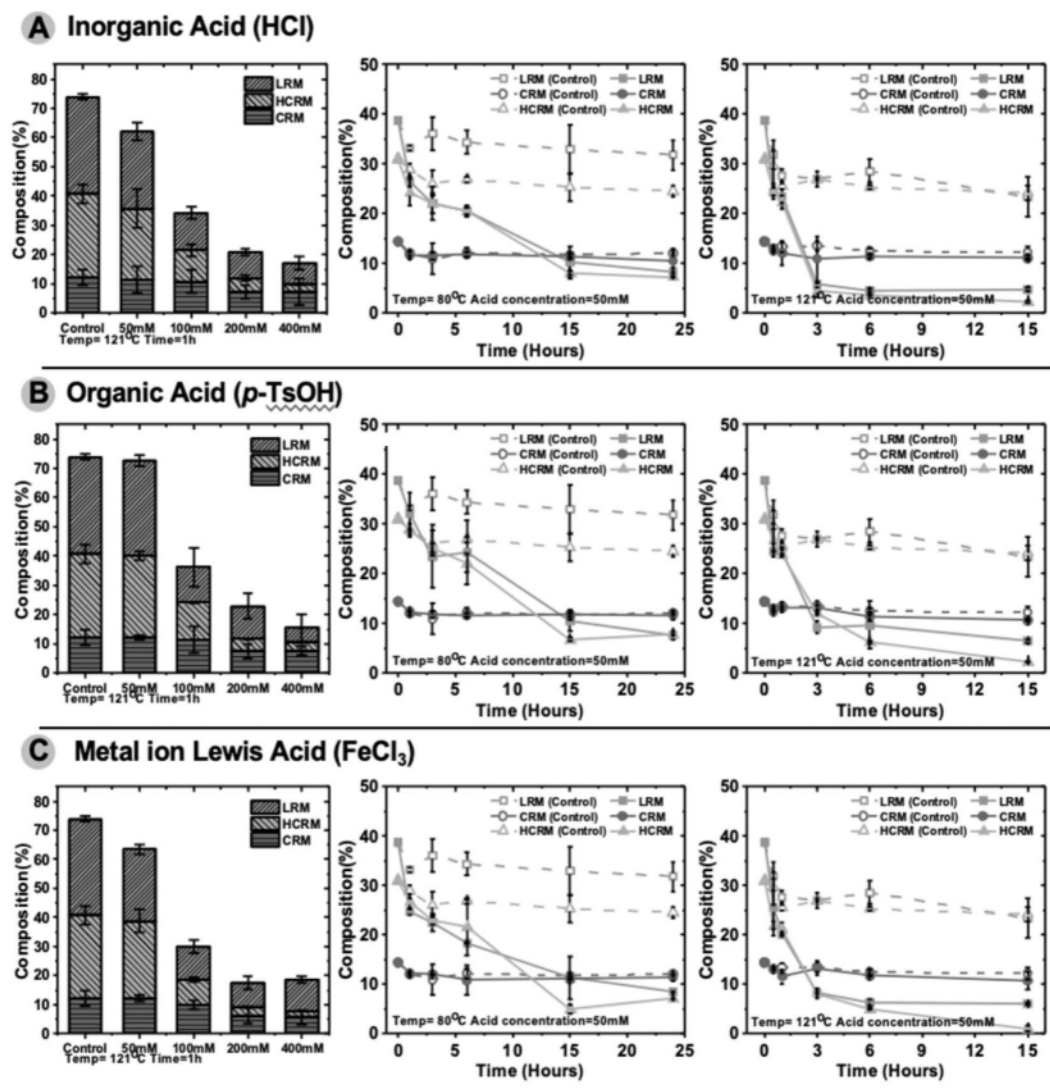


图1



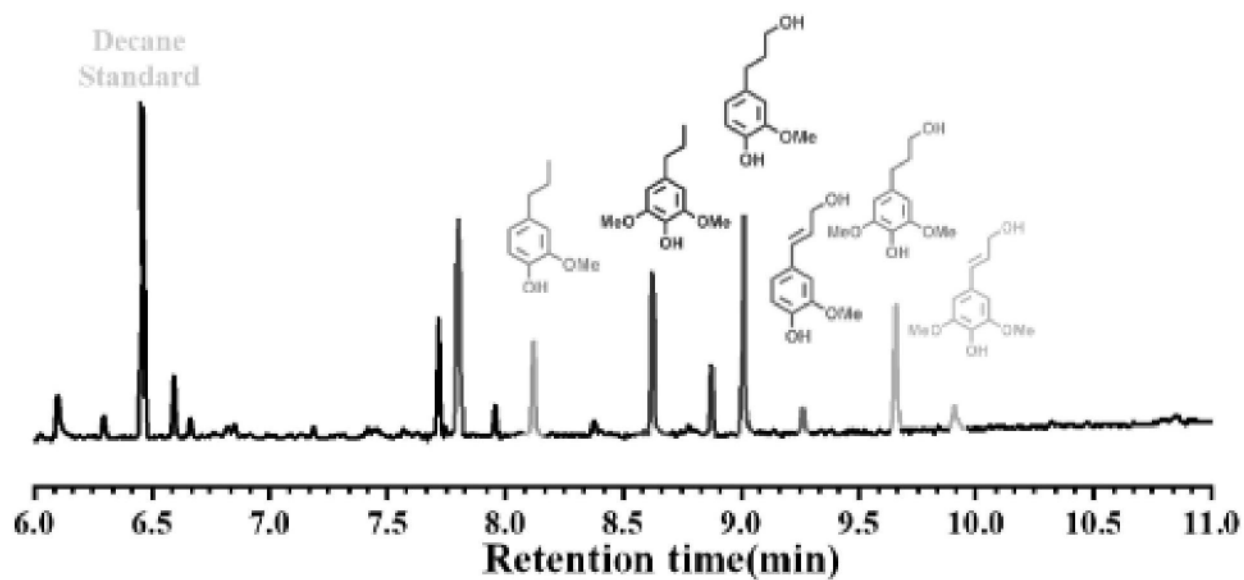


图2

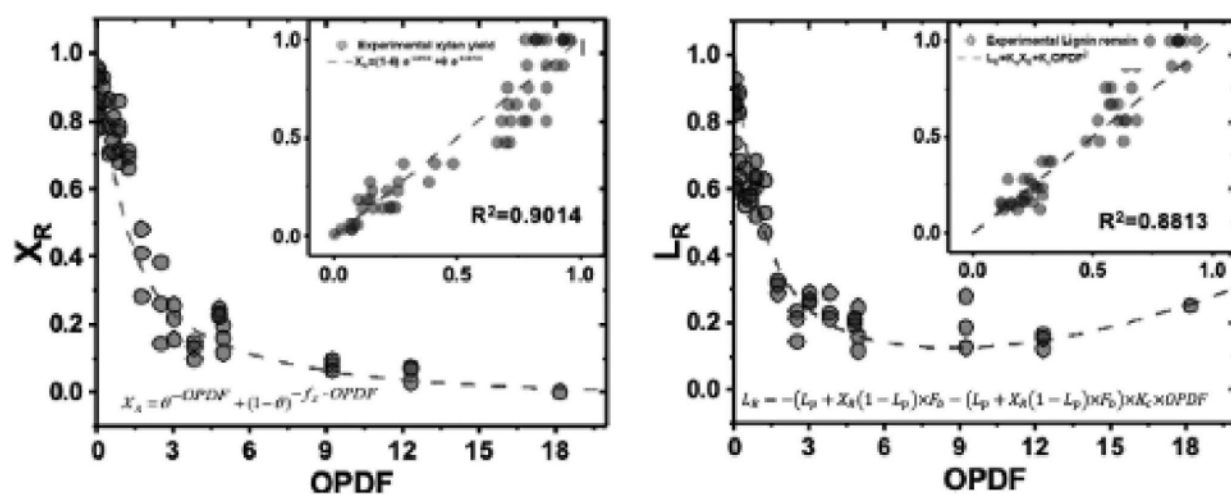


图3

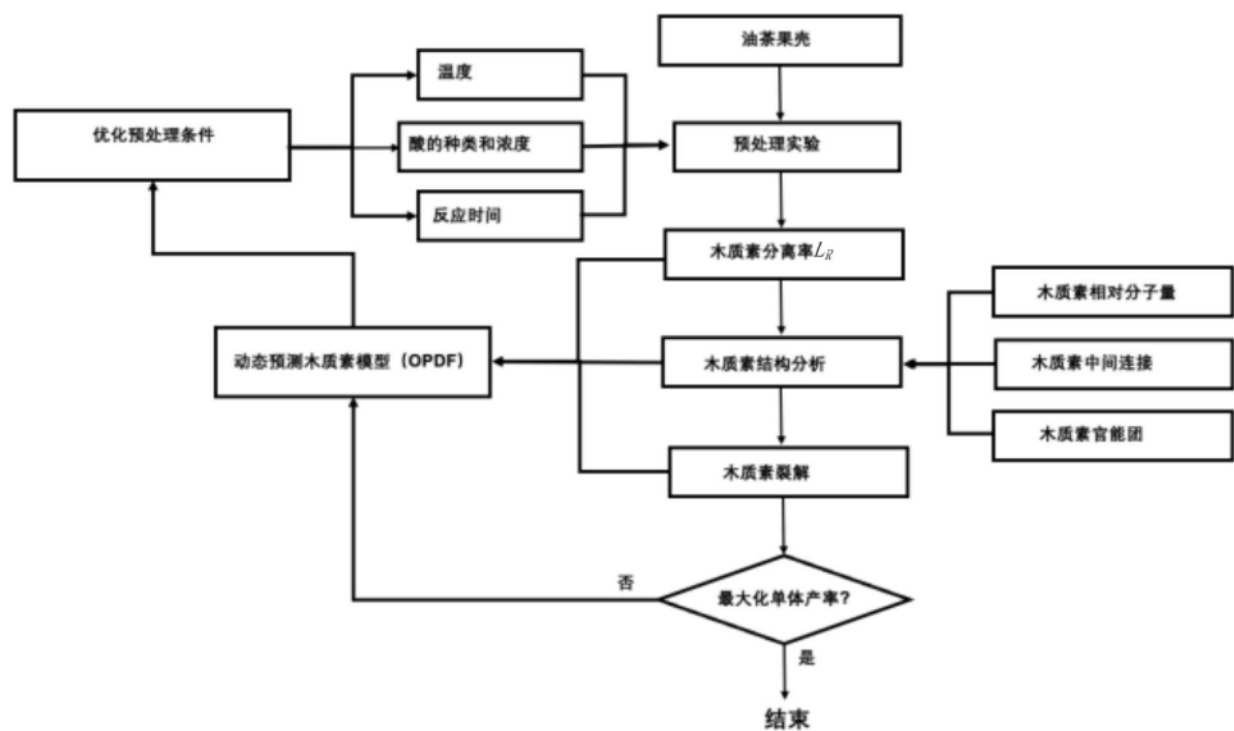


图4

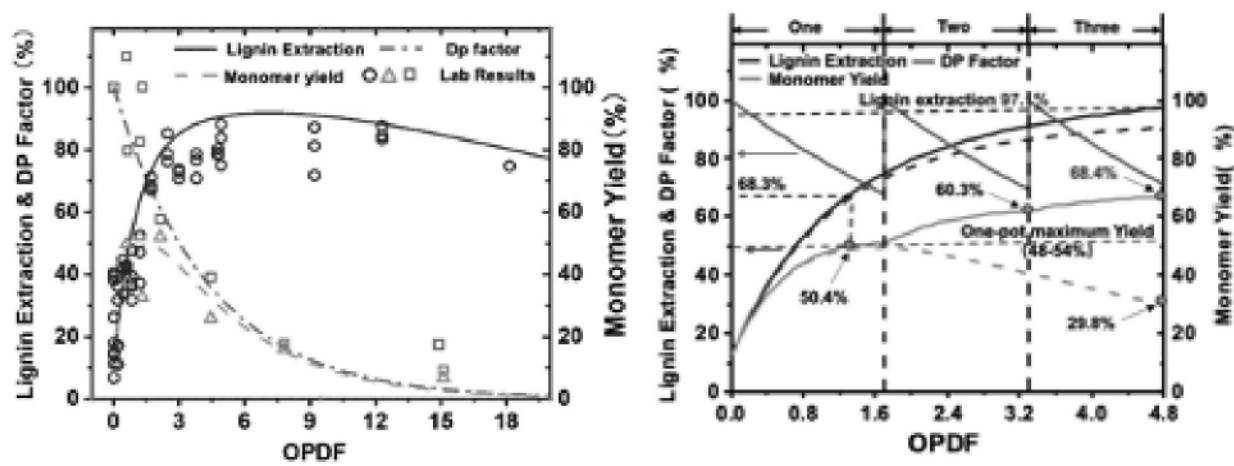


图5

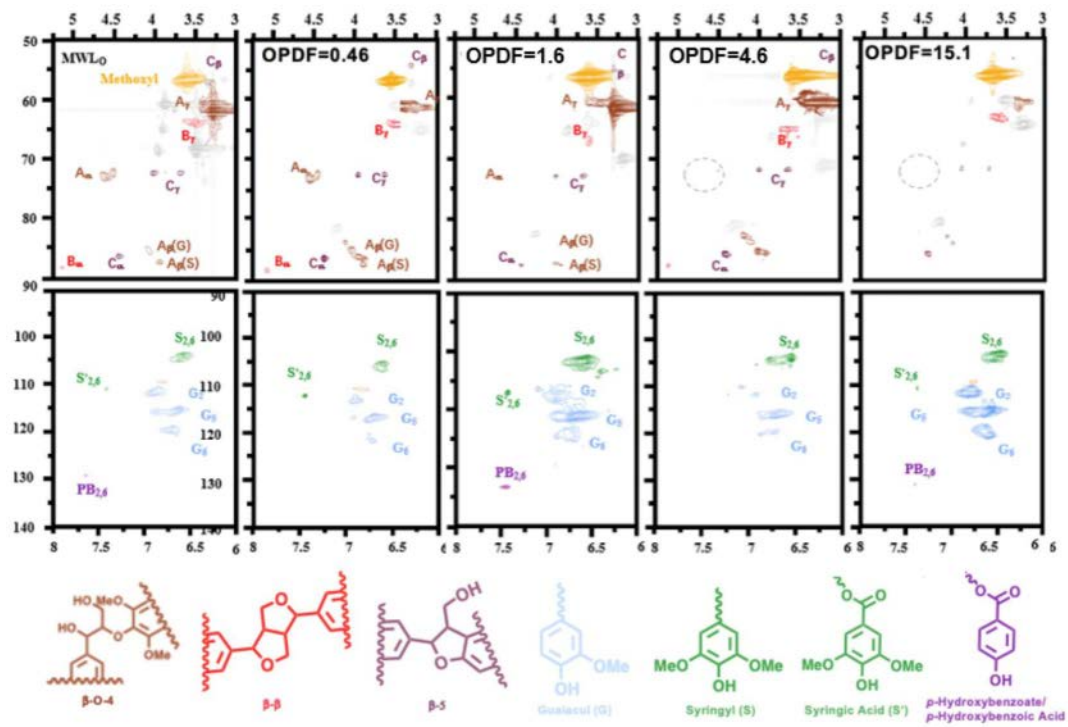


图6

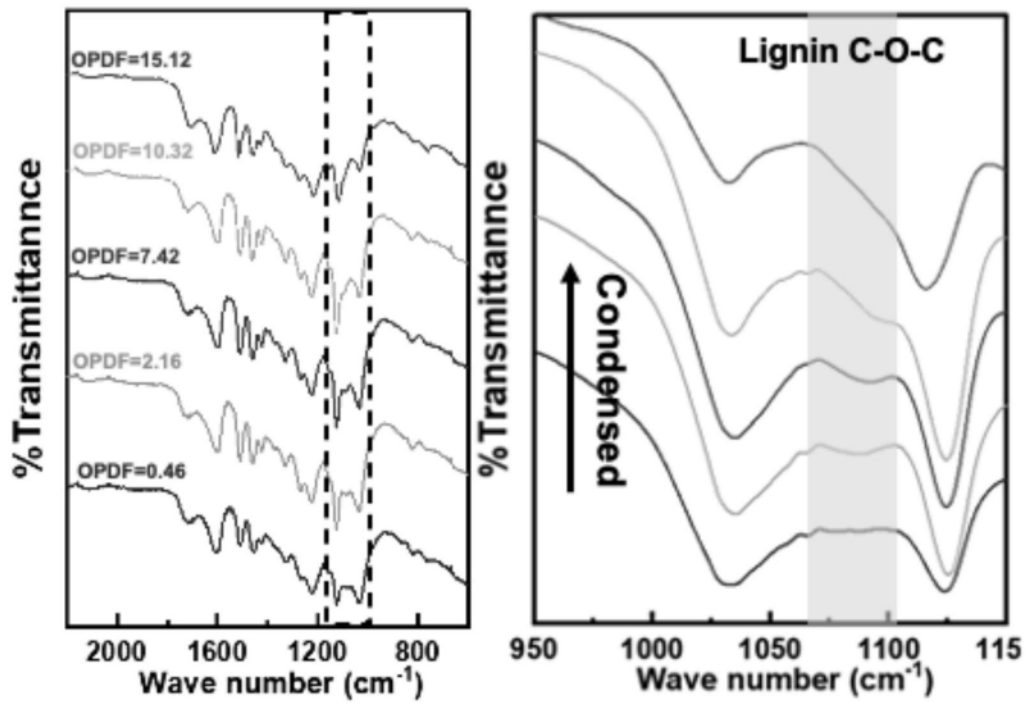


图7

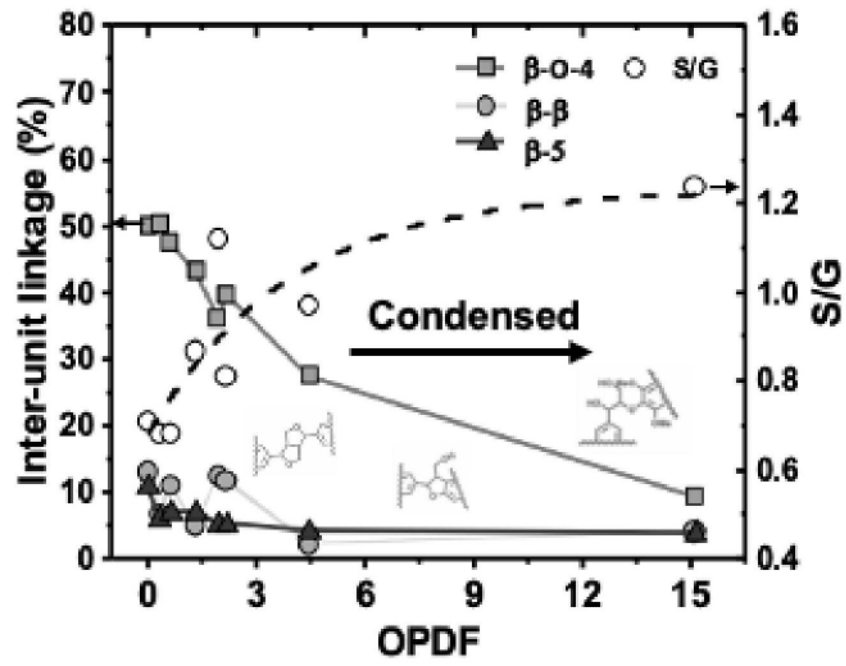


图8

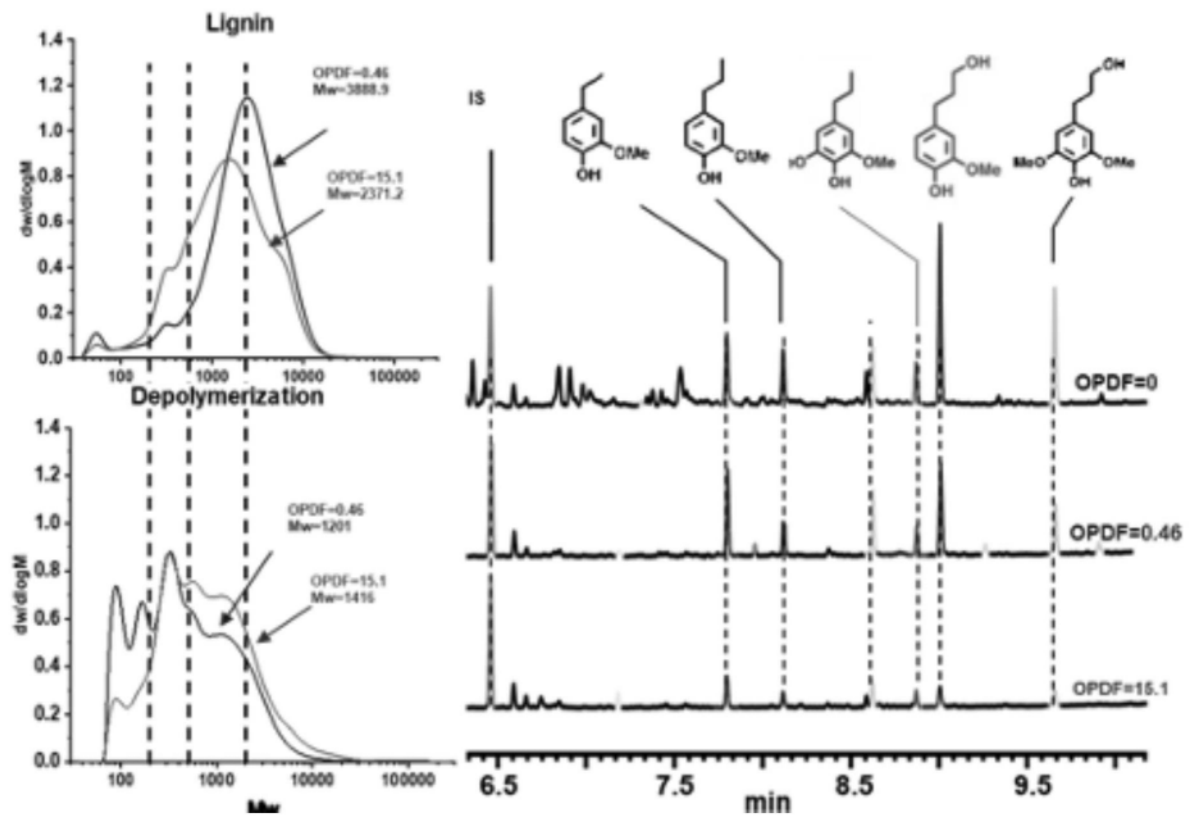


图9

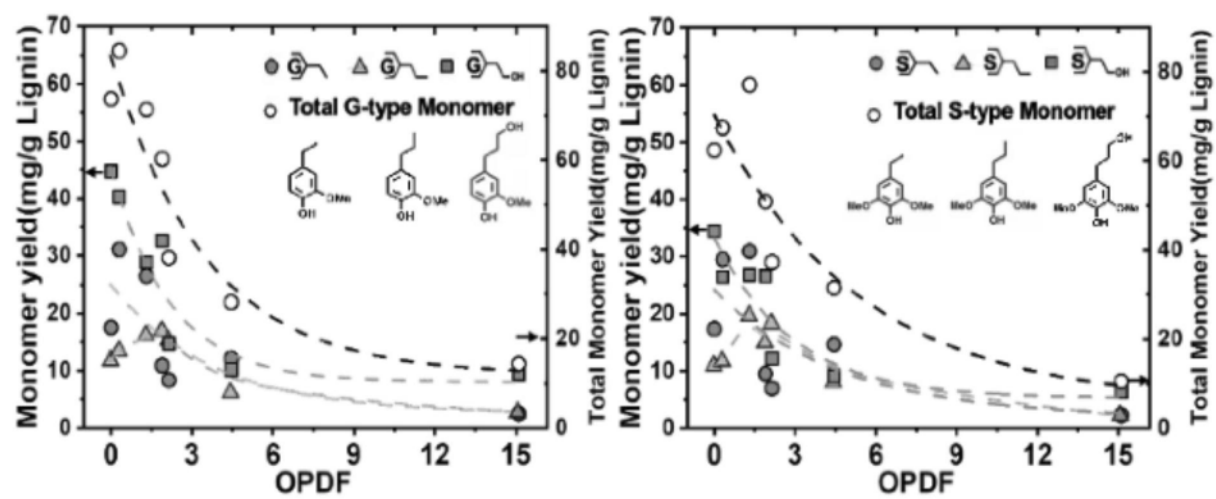


图10