

工业木质素分级分离研究进展

李明飞, 徐迎红

(北京林业大学林木生物质化学北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要: 化学制浆及生物炼制工业产生了大量工业木质素, 其结构不均一, 影响了进一步高值转化利用。采用分级分离的方法处理工业木质素可获得分子质量分布窄、性能良好的组分, 进而实现木质素的高值化。针对工业木质素的不均一性, 简要阐述了多种分级分离的方法及其研究进展。分级分离的主要方法包括有机溶剂溶解/沉淀法、低共熔溶剂分离法、改变 pH 的梯度沉淀法、膜分离法。有机溶剂溶解/沉淀法依据木质素在系列溶剂中溶解度的差异, 采用多级溶解法或多级沉淀法得到木质素组分, 该法具有操作简单, 处理时间短, 对设备要求低的特点。低共熔溶剂法可通过设计含不同种类和数量的氢供体和氢受体的低共熔溶剂用于分离, 从而得到不同分子质量的高反应活性木质素。改变 pH 的梯度沉淀法添加酸溶液不断降低 pH, 沉淀得到不同分子质量的木质素组分。膜分离采用不同截留分子质量的分离膜将木质素溶液分离, 可以去除碳水化合物、灰分, 得到不同分子质量的木质素。针对上述分级分离方法的研究现状, 对今后研究方向进行了展望, 以期对木质素的高值化利用提供理论依据。

关键词: 工业木质素; 有机溶剂; 低共熔溶剂; 沉淀; 膜分离

中图分类号: O636.2

文献标志码: A

文章编号: 2096-1359(2023)01-0013-08

Fractionation of industrial lignin: a review

LI Mingfei, XU Yinghong

(Beijing Key Laboratory of Lignocellulosic Chemistry, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: The chemical pulping and biorefinery industries produce a large amount of lignin, in which the heterogeneous structure of lignin affects its further high-value conversion and utilization. Currently, industrial lignin is mainly used as fuels, thus its value-added utilization is of great significance to the integrated biorefinery of lignocellulose resources and the reduction of waste discharge. In order to reduce the heterogeneity of lignin structure, fractionation is considered as a promising method to obtain lignin fractions with narrow molecular weight distribution and good properties, achieving high value of lignin. In this article, various methods of fractionation and the main research progresses of the lignin fractionation are introduced. Currently, the main fractionation methods are organic solvent dissolution/precipitation, deep eutectic solvent separation, gradient precipitation by changing pH, and membrane separation. The organic solvent dissolution/precipitation method is based on the differences in the solubility of organic solvents for lignin, and multi-stage dissolution/multi-stage precipitation methods are used to obtain lignin fractions. This method has the advantages of simple operation, short processing time, and low equipment requirements. For this process, if the dissolving capacities of solvents vary narrowly, or the adjustment of solvent dissolving capacity is not fine enough, only a few fractions can be obtained and their molecular weight distributions are still wide. Deep eutectic solvents are used for separation by designing different types and amounts of hydrogen donors and hydrogen acceptors to obtain highly reactive lignin with different molecular weights. Gradient precipitation by changing pH is operated by continuously lowering pH with acid to obtain lignin fractions of different molecular weights by precipitation, in which the lignin colloid was destroyed by acid and the resulting lignin flocculated particles are precipitated from the solution. Membrane separation is conducted with different molecular weight cut-offs to separate lignin solution, which can remove carbohydrates and ash to obtain lignin with different molecular weights. The process can be operated continuously without additional reagents, chemicals, and energy consumption. Compared with the acid precipitation, the membrane separation can remove impurities (such as carbohydrates, ash, etc.) from the lignin, and the obtained lignin has a high purity and good thermal performance. Based on the research status of the above fractionation methods, the future research aspects are prospected, in order to provide a theoretical basis for the high-value utilization of lignin.

Keywords: industrial lignin; organic solvents; deep eutectic solvents; precipitation; membrane separation

木质素是木质纤维素的主要组分之一, 占其质量的 10%~30%, 是芳香族化合物的重要来源。以

收稿日期: 2022-02-28

修回日期: 2022-09-29

基金项目: 国家林业和草原局林草科技创新人才项目(2019132610)。

作者简介: 李明飞, 男, 教授, 研究方向为生物质燃料及化学品。E-mail: limingfei@bjfu.edu.cn

木质素为原料,可聚合制备芳香族材料或降解生产酚类化合物。木质纤维素加工工业每年产生约5 000万吨木质素,但以化学品和材料方式利用的木质素仅占2%^[1]。木质素及其衍生物的市场规模不断增长,但当前制浆造纸和生物炼制工业中产生的工业木质素主要以燃料方式利用,附加值较低,木质素的增值利用对木质纤维素资源的综合利用和降低废物排放具有重要意义。因此,许多研究不仅对木质素产品的深度开发关注较多^[2-4],对木质素的分级分离也有所报道^[5-6]。

木质素是松柏醇、芥子醇、对香豆醇3种单体脱氢聚合形成的具有苯丙烷结构的聚合物。不同的植物来源,同一植物的不同部位,木质素单体含量和官能团含量存在差异。植物的来源,决定了木质素侧链的游离酚羟基、甲氧基等含量,这对木质素的分离具有重要影响^[7]。针叶材木质素主要由愈创木基单元组成,甲氧基含量少,结构稳定;阔叶材木质素主要含愈创木基和紫丁香基,甲氧基含量高,结构不够稳定,特别在碱溶液中易于降解;禾本科原料的木质素含有愈创木基、紫丁香基和对羟基苯基单元,结构最不稳定,易于降解溶出。从木质纤维素中采用化学药品溶出木质素的分离方法,会导致木质素连接键断裂,分子量降低,同时又由于木质素结构的不均一性,木质素降解程度并不完全一致,所得木质素的分子量分布较宽。此外,木质素在降解溶出过程中会发生缩合,又进一步影响木质素的分子量及其分布。

一般而言,木质素分子量与木质素的酚羟基含量之间有一定关系,低分子质量的木质素的酚羟基含量高。硫酸盐法、烧碱法和亚硫酸盐法等制浆工艺的主要目标是获得富含纤维素的纸浆。通过蒸煮废液回收所得木质素的杂质含量高,特别是硫酸盐木质素和亚硫酸盐木质素的硫含量高,反应活性差,这限制了木质素在材料及化学品方面的利用。针对木质素中的活性官能团进行改性,可拓展其在材料领域的应用。对木质素分级可以改善木质素的分子量分布状况,得到高反应活性的木质素。木质素的分子量及其分布影响着材料流变性能和热力学性能,这对材料的加工及产品的性质有着重要影响。木质素分子量与自由基的作用有关,影响着木质素的还原能力,对抗氧化性能有影响。当获得木质素样品后,为得到结构均一、分子量分布窄的木质素,可采用一些方法对木质素分级分离。通过分级处理,木质素性质更为均一,有利于进一步制备高品质木质素基材料和化学品。

在此,笔者主要介绍木质素的分级分离方法——有机溶剂溶解/沉淀、低共熔溶剂分离、改变pH的梯度沉淀法、膜分离法。

1 有机溶剂溶解/沉淀法分离木质素

木质素在溶剂中的溶解度与溶剂种类密切相关,早期有研究者提出用溶解度参数描述有机溶剂对木质素的溶解能力。公式 $\delta = \sqrt{E/V}$ 中, δ 为溶解度参数, E 为汽化能, V 为溶剂的摩尔体积; E/V 为内聚能,主要与色散力、极性力以及氢键有关。波长变化值($\Delta\mu$)与氢键结合能有关,一般认为 $\Delta\mu \geq 0.14$ 且溶解度参数 δ 在 $22(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 附近的有机溶剂是木质素的良好溶剂^[8]。为调节纯有机溶剂的溶解能力,可以添加其他低溶解能力的有机溶剂或水。木质素中的低分子量部分对溶剂要求低,可以溶解到溶解度参数更为宽泛的溶剂中。醇类溶剂形成氢键的能力随着脂肪烷烃的增长而降低。硫酸盐木质素在甲醇中的溶解度高于在乙醇中的溶解度,在正丙醇、异丙醇等中则不溶解。乙二醇比丙三醇氢键供体位点多,故乙二醇比丙三醇对木质素的溶解能力更强。羧酸与醇类类似,甲酸比乙酸和长链羧酸的溶解能力更强,故木质素在甲酸中的溶解度较高。极性非质子溶剂N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)对各种工业木质素具有较好的溶解能力,但毒性大^[9-10]。一些杂环化合物,如吡啶,对木质素有极好的溶解能力,但木质素在酯中溶解度低。通过组成二元或者多元的溶剂系统,可改变体系的溶解能力。有机溶剂中添加水(如丙酮/水、二氧六环/水体系)对木质素有极好的溶解能力。目前,用于分级分离的常用有机溶剂有乙酸乙酯、乙醇、甲醇、丙酮、二氧六环等。溶解的条件,如温度、搅拌、超声处理等会影响溶解度。如在氮气气氛搅拌下溶解硫酸盐木质素, γ -戊内酯/水的温度从40℃升高到70℃,溶解度从235 g/kg升高到356 g/kg^[11]。在二甲基亚砷溶解木质素的实验中,23℃下超声处理10 min溶解度为9.6 g/kg^[12],氮气气氛下搅拌2 h溶解度提高到170 g/kg^[11]。依据木质素在几种不同有机溶剂中的溶解度差异,可采用多级溶解法和多级沉淀法两类分级方法^[13-19]。

1) 多级溶解法,即将木质素依次溶解在溶解能力逐渐增加的系列溶液中,每次溶解后蒸发回收溶解部分的溶剂得到木质素组分,而未溶解部分则进一步采用溶解能力更强的溶剂溶解,这样可以依次得到分子量逐渐增加、分子量分布窄的木质

素组分^[8,20]。利用乙酸乙酯、丙酮和丙酮/水将桉木硫酸盐木质素采用该法依次溶解分离得到木质素组分 F1、F2 和 F3。其中, F1 组分平均分子质量最低, 酚羟基含量和甲氧基含量最高, 抗氧化活性最高^[16]。采用异丙醇、乙酸乙酯、乙醇、丙酮对硫酸盐木质素和有机溶剂木质素依次进行溶解, 分离所得组分的分子质量和多分散系数依次增加, 紫丁香基单元和羟基含量逐渐降低, 甲氧基含量逐渐增加。分离所得的低分子质量木质素组分富含羟基, 具有良好的反应活性; 而高分子质量木质素具有高的热稳定性, 可用于制备耐热材料^[13]。

2) 多级沉淀法, 即将木质素溶解到溶解能力最强的溶剂中, 依次向溶剂添加低溶解能力的反溶剂, 木质素发生沉淀, 实现木质素的分级分离。与溶出法相比, 分级后木质素组分所含溶剂少, 易回收木质素。利用丙酮水溶液对桉木热解木质素进行分级, 木质素依次用 60% 丙酮和 40% 丙酮分级沉淀, 最易溶解的部分 (40% 丙酮溶解物) 分子质量分布均一、酚羟基、羧基含量高, 具有高的抗氧化活性, 对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有抗菌作用^[15]。采用无水丙酮、50% 丙酮和 37.5% 己烷对有机溶剂木质素分级, 37.5% 己烷溶解的木质素组分分子质量低, 酚羟基含量高, 能够修复大肠杆菌引起的小鼠腹泻损伤并改善肠内容物^[19]。将有机溶剂木质素溶解于 60% 丙酮溶液中, 逐渐加水沉淀, 当丙酮质量分数降至 30% 时, 沉淀所得木质素组分分子质量降至 1 490, 总酚羟基含量为 3.3 mmol/g, 具有良好的抗氧化性能^[17]。将有机溶剂木质素溶解于 60% γ -戊内酯/水溶液, 然后依次加水将 γ -戊内酯质量分数降至 50%, 40%, 30% 和 1%, 分别沉淀得到 4 个组分 L1、L2、L3 和 L4^[18]。L1 重均分子质量为 7 900, 而 L4 的重均分子质量为 1 890; L2 的总酚羟基含量 (2.18 mmol/g) 低于 L4 的总酚羟基含量 (2.80 mmol/g)。在该分离过程中, 随着溶剂体系中水含量增加, 溶剂与木质素的氢键结合能力降低, 溶剂极化率增加, 极性基团 (羟基和羧基) 含量逐渐降低而溶解能力降低, 溶解的木质素中分子质量高者发生沉淀, 从而得到不同组分。低分子质量木质素酚羟基含量高, 具有良好的抗菌和抗氧化活性。生物基低毒性溶剂二氢左旋葡萄糖烯酮 (Cyrene) 可作为木质素的一种极性非质子溶剂。由于 Cyrene 与水形成偕二醇, 提高了形成氢键的能力, 硫酸盐木质素、碱木质素和有机溶剂木质素可在 60%~80% Cyrene 水溶液中实现完全溶解。向 60% 的 Cyrene 水溶液中加水将 Cyrene 质量

分数分别降低至 50%, 40%, 30% 和 5%, 可沉淀得到木质素组分, 组分的分子质量和多分散系数总体呈降低趋势^[14]。

采用溶剂分级分离木质素, 方法操作简单, 对设备要求并不复杂, 所用的易挥发性溶剂易于回收, 处理时间短。溶剂选择是该技术的关键, 分级用的溶剂溶解能力变化范围不大, 或者溶剂溶解能力调节不够精细, 分级后的组分数目少, 所得组分的分子质量分布依然很宽。需要注意的是, 用于木质素溶解的有机溶剂一般烷基链短、质子化程度高, 同时易挥发、易燃、有的溶剂毒性大, 故选择环保型有机溶剂至关重要。

2 低共熔溶剂法分离木质素

低共熔溶剂是由氢供体和氢受体形成的液体共晶混合物, 一般由 2~3 种溶剂简单混合而成。由于氢供体和氢受体之间的氢键作用导致电荷转移, 低共熔溶剂的熔点低于任何一个组分的熔点。低共熔溶剂的极性 (π^*) 与氢供体酸度 (α) 和氢受体碱度 (β) 的关系可以采用 Kamlet-Taft 方程表示^[21-22]:

$$v_{NR} = 1/(\lambda_{(NR)max} \times 10^{-4}) \quad (1)$$

$$\pi^* = (19.839 - v_{NR})/2.991 \quad (2)$$

$$\alpha = (19.965 - 1.0241\pi^* - v_{NR})/1.607 \quad (3)$$

$$\beta = 11.134 - 358.0/\lambda_{(NH_2)max} - 1.125 \times \pi^* \quad (4)$$

式中, $\lambda_{(NR)max}$ 和 $\lambda_{(NH_2)max}$ 代表尼罗红和 4-硝基苯胺的最大吸收波长, nm。

上述参数与溶剂对木质素的溶解能力有关, 具有高的 α 、 β 值的低共熔溶剂具有高的净氢键供体能力, 可与木质素形成强的氢键作用。低共熔溶剂的一些基本理化性质对木质素的溶解和后处理有影响。低共熔溶剂处理中传热传质率低, 高黏度的低共熔溶剂不利于木质素的分离操作。

由于木质素在低共熔溶剂的溶解研究尚处于起步阶段, 其机理尚不清晰。木质素在低共熔溶剂中的溶解涉及木质素苯环之间的 π - π 堆积和溶剂与木质素之间的氢键作用^[23]。木质素在低共熔溶剂中溶解机理主要有水助溶和共溶假说。水助溶假说认为水有助于木质素溶解, 木质素在纯水、纯低共熔溶剂以及低共熔溶剂水溶液的溶解研究中发现, 木质素在某一浓度的低共熔溶剂中溶解度最大。例如, 40 °C 条件下对硫酸盐木质素的溶解研究发现, 丙酸/尿素 (质量比 2:1) 对木质素的溶解度为 226.8 g/kg, 而含有 50% 质量分数水的丙酸/尿素 (质量比为 2:1) 对木质素的溶解度高达

745.8 g/kg^[24]。然而,草酸/氯化胆碱(质量比 10:1)、甲酸/氯化胆碱(质量比 2:1)、对甲苯磺酸一水合物/氯化胆碱(质量比 1:1)、乙二醇/氯化胆碱(质量比 2:1)等低共熔溶剂加入水,对木质素的溶解度相比纯的低共熔溶剂有所降低^[25]。其主要原因是羟基、磺酸基团增加了低共熔溶剂的极性,并且氯化胆碱与木质素的酚羟基发生作用,加入水减弱了以上作用。这支持共溶假说。在低共熔溶剂对工业木质素溶解度的研究中发现,氢受体和氢供体官能团种类影响溶解度。相同的氢供体基团均为乳酸,不同氢受体溶解能力从高到低依次为烯丙基三甲基氯化铵>氯化胆碱>苄基三甲基氯化铵/氯化苄基三乙胺;相同的氢受体基团均为 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU),不同氢供体溶解能力聚乙二醇(PEG)> ϵ -己内酰胺。氢受体与氢供体物质的量的比也会影响木质素的溶解度。PEG 与 DBU 比值从 2 增加到 3 时,对酶解木质素的溶解度降低。如当乳酸与氯化胆碱的物质的量比从 1.3 增加到 10 时,木质素的溶解度从 4.50% 增加到 11.82%^[26]。

采用在间苯二酚/氯化胆碱(质量比 1:1)低共熔溶剂在 90 ℃ 加热,并超声处理 20 min,木质素溶解度达 50%,而对纤维素、木聚糖的溶解度低于 7%^[27]。相比纤维素和木糖,碱木质素在一些低共熔溶剂,如甲酸/氯化胆碱(质量比 2:1)、乙酸/氯化胆碱(质量比 2:1)和乳酸/氯化胆碱(质量比 10:1)中的溶解度更大,上述溶剂对木质素的溶解度为 12%~14%,而对纤维素和木聚糖的溶解度低于 5%^[28]。对硫酸盐木质素在低共熔溶剂中的溶解研究发现,氢供体起到重要作用,溶解能力取决于官能团(羟基、羧基)、链长、与氢受体的物质的量的比值,加水会降低溶解度。40 ℃ 条件下,1,6-己二醇/氯化胆碱和马来酸/氯化胆碱对木质素的溶解度分别达 32.99% 和 34.97%;若温度较高,含有羧基的低共熔溶剂对木质素结构产生影响,如 120 ℃ 处理破坏了醚键(β -O-4、 α -O-4 和 α -O- α 连接),而含有醇的低共熔溶剂对木质素结构的变化影响小^[29]。

通过低共熔溶剂从木质纤维素中分离木质素的研究发现,所得木质素分子质量一般较低,纯度较高,酚羟基含量高,保留部分 β -O-4 结构。可通过设计氢供体和氢受体的种类和比例,从而分离得到不同分子质量的高反应活性木质素。回收低共熔溶剂可以减少化学药品消耗,减少废物排放,降低生产成本。对溶解木质素后的低共熔溶剂可采用蒸发反溶剂(水、乙醇、丙酮)、去除杂质、过滤或

者超滤回收。对分级分离而言,可设计先用溶解能力弱的低共熔溶剂分离得到一部分低分子质量木质素,之后用溶解能力强的低共熔溶剂溶解获得高分子质量木质素。薛白亮等^[30]采用 γ -戊内酯和氯化胆碱与聚乙二醇组成的低共熔溶剂处理木质素,结果显示分级木质素的相对分子质量和多分散系数明显降低,较好改善了木质素结构的不均匀性。

3 改变 pH 的梯度沉淀法分离木质素

木质素在碱性溶液中具有较好的溶解性,在碱法制浆过程中,降解的木质素分子以木质素钠盐的形式存在,以亲水性胶体的形式溶解于溶液中。加入酸性溶液降低 pH, H^+ 取代 Na^+ 破坏木质素胶体,产生的木质素难溶于水,絮集成颗粒从溶液中析出,可分离得到木质素。常用于调节溶液 pH 的溶剂有硫酸、盐酸和 CO_2 、 SO_2 等酸性气体。采用含有 SO_2 、 NO_x 、 CO_2 的烟道气调节可以减少酸性气体的排放,具有较好的环保性。采用乙酸、柠檬酸和乳酸沉淀木质素,比采用硫酸沉淀得到的木质素纯度更高,但木质素的硫含量比用硫酸沉淀的木质素硫含量高^[31]。这是因为硫酸中的 SO_4^{2-} 离子可与溶液中的物质反应生成 Na_2SO_4 、 Na_2S 、 H_2S 等,而有机酸在黑液中解离能力弱, H^+ 浓度低,不足以将木质素中的所有电离的羟基质子化,未质子化的羟基可能与介质的硫衍生物反应,产生 $-SO_3H$ 基团并与木质素结合^[32]。在溶液 pH 降低过程中大分子质量的木质素首先沉淀,进一步降低 pH,小分子质量的木质素也开始沉淀。在沉淀过程中,由于与 Cl^- 和 SO_4^{2-} 结合一些杂质并容易和木质素一起沉淀,木质素的纯度不高。酸性沉淀过程中,若沉淀温度高,木质素会进一步发生缩合,得到大分子质量的木质素。采用不断降低 pH 的方法,可以沉淀得到不同分子质量的木质素组分^[33-37]。

硫酸盐木质素采用盐酸和硫酸调节黑液获得不同木质素组分,发现高 pH 沉淀所得木质素的分子质量相对较高,低 pH 沉淀所得木质素分子质量相对较低,但所得木质素的多分散系数较高,介于 5~7 之间^[38]。需要说明的是,由于木质素样品中含有大量盐(主要是氯化钠、硫酸钠)和半纤维素糖等,分子质量大小可能受到半纤维素等杂质的影响。采用硫酸对杨木硫酸盐法制浆的黑液通过 pH 降低的梯度酸沉淀法分离木质素, pH 从 6 降至 4 和 2,所得木质素分子质量从高到低变化,其中 pH 为 6 沉淀得到的木质素得率最多,达 52.5%^[34]。大分子木质素在高 pH 条件下沉淀是因为大分子

木质素形成大颗粒,并且其 Zeta 电位高。将盐酸加入桉木硫酸盐制浆的黑液中,调节到指定 pH 沉淀木质素,得到上清液和沉淀物,上清液之后进一步加入盐酸降低 pH,得到上清液和沉淀物^[35]。沉淀的 pH 依次为 9,7,5 和 3,沉淀物用 pH 为 2 的水洗涤并烘干,发现 pH 为 5 和 3 沉淀得到的木质素纯度较高,分别为 94.1% 和 94.9%。低 pH 所得组分分子质量较低,酚羟基含量高,对 DPPH 自由的清除能力强,高 pH(9 和 7)沉淀得到组分具有抗菌作用。硫酸盐制浆黑液调节 pH 至 9 和 3,分别得到碱法沉淀木质素 KLA 和酸法沉淀木质素 KLB,其中 KLA 分子质量高于 KLB,KLA 的总羟基含量低于 KLB 的总羟基含量^[36]。在 PVA 中添加木质素得到的 PVA 薄膜,其具有较高的热稳定性,抗紫外、抗氧化,机械性能好。薄膜中添加 1% 质量分数的木质素,由于木质素有酚羟基和甲氧基,薄膜具有良好的抗氧化能力。

采用硫酸梯度沉淀碱溶的甘蔗渣生物乙醇发酵残渣木质素,pH 分别为 9,7,5,3 和 0.3,随着 pH 从 9 降低到 0.3,沉淀得到的木质素分子质量总体呈降低趋势, M_w 从 1 770 降低到 418,多分散系数从 4.90 降低到 1.11;pH 为 9.0 沉淀的木质素 β -O-4 醚键含量最高,pH 为 5 和 7 沉淀的木质素沉淀木质素得率较高,富含脂肪族羟基和酚羟基,pH 为 3 沉淀的木质素主要是单体和二聚体^[33]。采用该方法可将具有非缩合结构,以及富含酚羟基和脂肪族羟基的木质素从生物炼制残渣中分离出来,木质素适合进一步接枝或聚合制备功能材料。采用梯度沉淀法从秸秆硫酸盐蒸煮的黑液中沉淀木质素,pH 分别为 6,5 和 4,得到木质素 APKL-6、APKL-5 和 APKL-4,其中 APKL-5 和 APKL-6 分子中的亲水基团少,具有较多的吸附活性位点负载亚甲基蓝,APKL-5 分子内部具有丰富的孔结构,有助于吸附亚甲基蓝^[39]。使用盐酸将碱法提取的木质素溶液调节 pH 到 5.5,5,4 和 2 进行酸沉淀,所得木质素组分制备生物基硬质聚氨酯泡沫,木质素中羟基含量高,可提高产品的抗压强度并降低表观密度^[37]。在 pH 为 5.5~2.0 沉淀所得木质素制备的样品抗压强度高(0.39 MPa)、表观密度低(41.35 kg/m³)、热导率低[0.043 W/(m·K)]、热稳定性好。

4 膜分离法纯化木质素

膜法分离采用不同截留分子质量的分离膜将木质素溶液分离,具有良好的分离能力,可连续运行,无需额外试剂、化学药品,能量消耗低。根据所

用膜的差异,可分为微滤、超滤、纳滤和反渗透,在木质素的分离方面主要采用超滤,常用的膜可分为聚合物膜和陶瓷膜。陶瓷膜的优点是温度和 pH 范围广泛,而聚合物膜的优点是选择性好。对木质素碱液的分离中无需调节溶液 pH,通过截留膜的孔径直接控制所得木质素的分子质量^[40-44](表 1)。碱法制浆和有机溶剂制浆所得的半纤维素降解生成的低聚糖分子质量较高,而亚硫酸盐法所得半纤维降解得到主要是单糖,这与木质素的分子质量差异更大,一般采用超滤可以将半纤维素与木质素分离。膜分离也存在缺点,随着时间延长,膜被污染后分离的通量降低。与酸法沉淀相比,膜分离可以去除木质素中碳水化合物、灰分等,木质素纯度高,表现出良好的热性能。

采用截留分子质量为 10 000,5 000 和 1 000 的陶瓷膜对硫酸盐法黑液进行错流分离,所用膜由 TiO₂ 和 ZrO₂ 制成,表面积为 816 cm²,适用于在高压和高温下过滤 pH 0~14 的溶液^[40]。研究发现,分离得到的木质素组分分子质量越低,分子质量分布越窄,酚羟基含量高而脂肪族羟基含量低,羧基的含量不受分离的影响,组分中的碳水化合物杂质含量也低。分子质量和热力学性质相关,上述分离方法可得到玻璃化转变温度 T_g 为 70~170 ℃ 的组分。对采用膜分离得到的木质素进行热解发现:在较低的热解温度下,高分子质量木质素更有利于生成愈创木基型化合物,而低分子质量木质素则生成更多的紫丁香基型化合物;随着温度升高,高分子质量木质素会产生更多的对羟基基型化合物和芳烃^[45]。

采用截留分子质量为 100 000,30 000,10 000,5 000,3 000 和 1 000 的聚合物膜可以将木质素分离得到分子质量分布更窄的组分,其中 100 000 和 30 000 分子质量截留区间收集的木质素部分总得率约为 70%;所得组分的分子质量与膜的分子质量截留值呈线性相关,低分子质量的木质素羧基含量高,甲氧基含量低^[46]。采用截留分子质量为 15 000,5 000 和 1 000 的滤膜对亚硫酸盐法制浆的红液分离,所用陶瓷膜由 TiO₂ 制成,呈多通道状,外径和水力直径分别为 10 和 2 mm,长度为 250 mm,膜的表面积为 110 cm²;分离后所得木质素组分的多分散性降低,同时获得富含单糖的渗透液^[41]。相比酸沉淀,采用截留分子质量为 15 000,10 000 和 5 000 的陶瓷膜分离碱木素,膜分离易于控制分子质量,所得木质素的木质素-碳水化合物杂质含量低,5 000~10 000 部分的木质素可用作黏合剂^[42]。采用截留分子质量为 5 000,4 000,

3 000,2 000 和 750 的聚醚砜平板膜,可除去碳酸钠-氧气蒸煮所得黑液的碳酸钠、有机酸等杂质,但成本较高^[47]。采用陶瓷膜超滤分离橄榄树枝乙醇蒸煮溶液,截留分子质量分别为300 000,150 000,50 000,15 000 和 5 000,所得木质素的多分散性系数低(2.89~4.18),其中低分子质量组分的多分散性系数最低^[48]。将所得木质素催化降解用于生产小分子的酚类化合物,采用低分子质量的木质素组分生产单酚类化合物(如苯酚、儿茶酚)得率高。油棕叶硫酸盐木质素、苏打木质素和有机溶剂木质素用截留分子质量为 5 000 的聚醚砜膜经切向流超滤处理后,所得木质素的羟基含量和溶解度均提

高^[49]。使用截留分子质量分别为 5 000,15 000 和 50 000 的管状陶瓷膜分离桉木硫酸盐黑液,所得高分子质量部分杂质含量多,低分子质量部分杂质少,非缩合结构含量高^[50]。用截留分子质量为 5 000 的膜超滤黑液酸法沉淀的上清液,可以回收液体中木质素,木质素的保留率高达 85%,所得木质素分散性低,分子质量分布窄,为酸法沉淀分离木质素降低了污染负荷^[51]。有研究者开发了包含 3 个膜分离步骤的工艺:截留分子质量 150 000 的超滤用于去除悬浮物,截留分子质量 1 000 和 300 的纳滤分别用于保留木质素和木脂素,其中截留分子质量 1 000 所得组分含有 23%的木质素^[52]。

表 1 膜法分离木质素
Table 1 Fractionation methods of lignin by membrane separation

原木质素			级分 1			级分 2			级分 3			级分 4			参考文献
种类	M_w	PDI	截留分子质量	M_w	PDI	截留分子质量	M_w	PDI	截留分子质量	M_w	PDI	截留分子质量	M_w	PDI	
硫酸盐法黑液	20 200	4.10	>10 000	33 500	3.50	5 000~10 000	4 900	2.20	1 000~5 000	4 700	2.30	0~1 000	2 700	2.10	[40]
亚硫酸盐法黑液	3 963	7.02	<15 000	1 850	4.23	>15 000	7 394	8.20							
亚硫酸盐法黑液	4 297	7.48	<5 000	899	2.67	>5 000	5 410	7.27							[41]
亚硫酸盐法黑液	4 466	8.27	<1 000	411	3.99	>1 000	4 531	3.05							
碱木质素	5 654	3.01	>15 000	6 300	3.10	15 000	3 544	1.87	10 000	2 022	2.14	5 000	1 806	1.92	[42]
碱木质素	2 500	2.40	>5 000	1 950	1.70	5 000~2 000	1 190	1.50	<2 000	700	1.20				[43]
蓝桉硫酸盐法黑液			>50 000	12 029	1.26	15 000~50 000	9 576	1.15	5 000~15 000	9 641	1.13	<5 000	8 879	1.11	[44]

注: M_w 为重均分子质量,PDI 为多分散性。

5 结 语

木质纤维素化学加工主要目标是获得纤维素基产品,在造纸和生物炼制工业中木质素主要以副产物形式分离得到。由于木质素分子结构的不均一性,其性质存在较大差异,影响了其进一步增值利用。对木质素进行分级分离,有助于深入认识木质素结构,有利于后续产品开发。有机溶剂溶解/

沉淀、低共熔溶剂分离、改变 pH 的梯度沉淀法、膜分离法主要特点总结如表 2。可大规模分级分离的方法主要有有机溶剂溶解/沉淀法、改变 pH 的梯度沉淀法和膜分离,低共熔溶剂分离的研究主要是实验规模报道。制备分子质量窄,性质均一的木质素组分,在实验室小规模生产中容易实现,而扩大到工业规模获得大量木质素仍然面临挑战。硫酸盐制浆得到的黑液产量大,故硫酸盐木质素的分

表 2 4 种木质素分级分离方法的比较
Table 2 Comparison of four lignin fractionation methods

分级分离方法	分级原理	分级特点
有机溶剂溶解/沉淀法	根据木质素在不同有机溶剂中的溶解度进行分级	有机溶剂溶解/沉淀法在实验室易于进行,处理时间短,可获得纯度较高的高活性木质素,但工业化过程的放大问题和溶剂高效回收是今后需重点克服的难题
低共熔溶剂分离法	根据木质素在不同低共熔溶剂中的溶解度进行分级	低共熔溶剂热稳定性和溶剂化性能良好,相比其他溶剂分级更为绿色环保,但溶剂不易回收;获得的木质素纯度较高,具有高反应活性
改变 pH 的梯度沉淀法	通过改变 pH 对木质素进行分级	改变 pH 的梯度沉淀法操作简单,能耗低,但是相比其他方法木质素纯度较低
膜分离法	通过不同截留分子质量的膜对木质素进行分级	膜法分离易于工业化生产,可回收得到分子质量窄的木质素组分,还可得到分子质量更低的木质素小分子和单糖等,但膜渗透通量衰减和膜寿命是需要重点克服的技术难题

级纯化需要重点关注。需要说明的是,含硫的木质素若用于食品领域,需要纯化去硫,这将加大成本。采用溶剂分离和膜分离是相对容易实现大规模工业化分离的方法。但对木质素分级的处理成本依然较高,开发具有性能优势和价格优势的高附加值产品显得尤为重要。

针对上述问题,今后的研究重点应关注:

1) 有机溶剂溶解/沉淀法的规模化。该法实验室易于进行,但工业化过程的放大问题和溶剂高效回收是今后需重点克服的难题。

2) 用于分级分离的低共熔溶剂分子设计。低共熔溶剂是新型的分离溶剂,可依据木质素的溶解情况进行氢供体和氢受体的设计。设计适宜溶解能力的低共熔溶剂分离木质素易于调节分子质量及其分布,可获得高品质的木质素。

3) 开发性能优异的分离膜。膜法分离易于工业化生产,可回收得到分子质量窄的木质素组分,还可得到分子质量更低的木质素小分子和单糖等,但膜渗透通量衰减和膜寿命是需要重点克服的技术难题。

参考文献 (References):

- [1] HARMSSEN P, HUIJGEN W, BERMÚDEZ L, et al. Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass [R]. Wageningen UR Food & Biobased Research, 2011.
- [2] JOHN M J, LEFATLE M C, SITHOLE B. Lignin fractionation and conversion to bio-based functional products[J]. Sustainable Chemistry and Pharmacy, 2022, 25: 100594. DOI:10.1016/j.seppur.2021.100594.
- [3] SUGIARTO S, LEOW Y, TAN C L, et al. How far is Lignin from being a biomedical material? [J]. Bioactive Materials, 2022, 8: 71–94. DOI:10.1016/j.bioactmat.2021.06.023.
- [4] BERTELLA S, LUTERBACHER J S. Lignin functionalization for the production of novel materials[J]. Trends in Chemistry, 2020, 2(5): 440–453. DOI:10.1016/j.trechm.2020.03.001.
- [5] GIGLI M, CRESTINI C. Fractionation of industrial lignins: opportunities and challenges[J]. Green Chemistry, 2020, 22(15): 4722–4746. DOI:10.1039/D0GC01606C.
- [6] SADEGHIFAR H, RAGAUSKAS A. Perspective on technical lignin fractionation [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(22): 8086–8101. DOI:10.1021/acssuschemeng.0c01348.
- [7] SETHUPATHY S, MURILLO MORALES G, GAO L, et al. Lignin valorization: status, challenges and opportunities[J]. Bioresource Technology, 2022, 347: 126696. DOI:10.1016/j.biortech.2022.126696.
- [8] LI M F, SUN S N, XU F, et al. Sequential solvent fractionation of heterogeneous bamboo organosolv lignin for value-added application[J]. Separation and Purification Technology, 2012, 101: 18–25. DOI:10.1016/j.seppur.2012.09.013.
- [9] PRAT D, HAYLER J, WELLS A. A survey of solvent selection guides[J]. Green Chemistry, 2014, 16(10): 4546–4551. DOI:10.1039/C4GC01149J.
- [10] PRAT D, WELLS A, HAYLER J, et al. CHEM21 selection Guide of classical- and less classical-solvents[J]. Green Chemistry, 2016, 18(1): 288–296. DOI:10.1039/C5GC01008J.
- [11] XUE Z M, ZHAO X H, SUN R C, et al. Biomass-derived γ -valerolactone-based solvent systems for highly efficient dissolution of various lignins: dissolution behavior and mechanism study[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(7): 3864–3870. DOI:10.1021/acssuschemeng.6b00639.
- [12] SAMENI J, KRIGSTIN S, SAIN M. Solubility of lignin and acetylated lignin in organic solvents[J]. BioResources, 2017, 12(1): 1548–1565. DOI:10.15376/biores.12.1.1548–1565.
- [13] IZAGUIRRE N, ROBLES E, LLANO-PONTE R, et al. Fine-tune of lignin properties by its fractionation with a sequential organic solvent extraction [J]. Industrial Crops and Products, 2022, 175: 114251. DOI:10.1016/j.indcrop.2021.114251.
- [14] DUVAL A, AVÉROUS L. Dihydrolevoglucosenone (Cyrene™) as a versatile biobased solvent for lignin fractionation, processing, and chemistry[J]. Green Chemistry, 2022, 24(1): 338–349. DOI:10.1039/D1GC03395F.
- [15] MATOS M, CLARO F C, LIMA T A M, et al. Acetone: Water fractionation of pyrolytic lignin improves its antioxidant and antibacterial activity[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 156: 105175. DOI:10.1016/j.jaap.2021.105175.
- [16] WEI X X, LIU Y, LUO Y D, et al. Effect of organosolv extraction on the structure and antioxidant activity of eucalyptus kraft lignin [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 187: 462–470. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2021.07.082.
- [17] XU Y H, LI X Y, LI M F, et al. Acetone fractionation of heterogeneous tetrahydrofurfuryl alcohol lignin to improve its homogeneity and functionality[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 10: 632–642. DOI:10.1016/j.jmrt.2020.12.045.
- [18] XU Y H, ZENG P, LI M F, et al. γ -Valerolactone/water system for lignin fractionation to enhance antibacterial and antioxidant capacities[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 279: 119780. DOI:10.1016/j.seppur.2021.119780.
- [19] YUN J Y, WEI L, LI W, et al. Isolating high antimicrobial ability lignin from bamboo kraft lignin by organosolv fractionation [J]. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 2021, 9: 683796. DOI:10.3389/fbioe.2021.683796.
- [20] THRING R W, VANDERLAAN M N, GRIFFIN S L. Fractionation of alcell © lignin by sequential solvent extraction [J]. Journal of Wood Chemistry and Technology, 1996, 16(2): 139–154.
- [21] KUNDU D, RAO P S, BANERJEE T. First-principles prediction of kamlet-Taft solvatochromic parameters of deep eutectic solvent using the COSMO-RS model[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(24): 11329–11339. DOI:10.1021/acs.iecr.0c00574.
- [22] LIANG X Q, ZHU Y, QI B K, et al. Structure-property-performance relationships of lactic acid-based deep eutectic solvents with different hydrogen bond acceptors for corn stover pretreatment[J]. Bioresource Technology, 2021, 336: 125312. DOI:10.1016/j.biortech.2021.125312.
- [23] SOSA F H B, DIAS R M, DA COSTA LOPES A M, et al. Fast and efficient method to evaluate the potential of eutectic solvents to dissolve lignocellulosic components[J]. Sustainability, 2020, 12(8): 3358.
- [24] SOARES B, TAVARES D J P, AMARAL J L, et al. Enhanced solubility of lignin monomeric model compounds and technical lignins in aqueous solutions of deep eutectic solvents[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(5): 4056–4065. DOI:10.1021/acssuschemeng.7b00053.
- [25] SOARES B, SILVESTRE A J D, RODRIGUES PINTO P C, et al. Hydrotropy and cosolvency in lignin solubilization with deep

- eutectic solvents[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(14): 12485–12493. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b02109.
- [26] FRANCISCO M, VAN DEN BRUINHORST A, KROON M C. New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): screening as solvents for lignocellulosic biomass processing[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(8): 2153–2157. DOI: 10.1039/C2GC35660K.
- [27] MALAEKE H, HOUSAINDOKHT M R, MONHEMI H, et al. Deep eutectic solvent as an efficient molecular liquid for lignin solubilization and wood delignification[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 263: 193–199. DOI:10.1016/j.molliq.2018.05.001.
- [28] LYNAM J G, KUMAR N, WONG M J. Deep eutectic solvents' ability to solubilize lignin, cellulose, and hemicellulose; thermal stability; and density[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238: 684–689. DOI:10.1016/j.biortech.2017.04.079.
- [29] SOSA F H B, ABRANCHES D O, DA COSTA LOPES A M, et al. Kraft lignin solubility and its chemical modification in deep eutectic solvents[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(50): 18577–18589. DOI:10.1021/acssuschemeng.0c06655.
- [30] 薛白亮, 李豫, 唐锐, 等. γ -戊内酯/低共熔溶剂绿色体系分级木质素及其结构表征[J]. *陕西科技大学学报*, 2022, 40(1): 1–6. DOI:10.19481/j.cnki.issn2096-398x.2022.01.001.
- XUE B L, LI Y, TANG R, et al. Fractionation and structural characterization of lignin in γ -valerolactone/deep eutectic solvents system[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2022, 40(1): 1–6.
- [31] DA SILVA S H F, GORDOBILO, LABIDI J. Organic acids as a greener alternative for the precipitation of hardwood kraft lignins from the industrial black liquor[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 142: 583–591. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.09.133.
- [32] NAMANE M, GARCÍA-MATEOS F, SITHOLE B, et al. Characteristics of lignin precipitated with organic acids as a source for valorisation of carbon products[J]. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2016, 50(3/4): 355–360.
- [33] ZHANG L, PENG W B, WANG F, et al. Fractionation and quantitative structural analysis of lignin from a lignocellulosic biorefinery process by gradient acid precipitation[J]. *Fuel*, 2022, 309: 122153. DOI:10.1016/j.fuel.2021.122153.
- [34] CAO X S, SHAO L P, HUANG W, et al. Thermal degradation of lignins fractionated by gradient acid precipitation[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 157: 105200. DOI:10.1016/j.jaap.2021.105200.
- [35] LOURENÇON T V, DE LIMA G G, RIBEIRO C S P, et al. Antioxidant, antibacterial and antitumoural activities of kraft lignin from hardwood fractionated by acid precipitation[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 166: 1535–1542. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2020.11.033.
- [36] MONTEIRO V A C, DA SILVA K T, DA SILVA L R R, et al. Selective acid precipitation of Kraft lignin: a tool for tailored biobased additives for enhancing PVA films properties for packaging applications[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2021, 166: 104980. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104980.
- [37] CAO H, LIU R L, LI B, et al. Biobased rigid polyurethane foam using gradient acid precipitated lignin from the black liquor: revealing the relationship between lignin structural features and polyurethane performances[J]. *Industrial Crops & Products*, 2022, 177: 114480. DOI: 10.1016/j.indcrop. 2021.114480.
- [38] SANTOS P S B D, ERDOĞIA X, GATTO D A, et al. Characterisation of Kraft lignin separated by gradient acid precipitation[J]. *Industrial Crops and Products*, 2014, 55: 149–154. DOI:10.1016/j.indcrop.2014.01.023.
- [39] LI H, YUAN Z, SHANG X Y, et al. Application of gradient acid fractionation protocol to improve decolorization technology by lignin-based adsorbent[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 172: 10–18. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2020.12.206.
- [40] SEVASTYANOVA O, HELANDER M, CHOWDHURY S, et al. Tailoring the molecular and thermo-mechanical properties of kraft lignin by ultrafiltration[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(18): 9505–9515.
- [41] FERNÁNDEZ-RODRÍGUEZ J, GARCÍA A, COZ A, et al. Spent sulphite liquor fractionation into lignosulphonates and fermentable sugars by ultrafiltration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 152: 172–179. DOI:10.1016/j.seppur.2015.08.017.
- [42] TOLEDANO A, SERRANO L, GARCIA A, et al. Comparative study of lignin fractionation by ultrafiltration and selective precipitation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 157(1): 93–99. DOI:10.1016/j.cej.2009.10.056.
- [43] ALLEGRETTI C, FONTANAY S, RISCHKA K, et al. Two-step fractionation of a model technical lignin by combined organic solvent extraction and membrane ultrafiltration[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(3): 4615–4626. DOI:10.1021/acsomega.8b02851.
- [44] COSTES L, AGUEDO M, BRISON L, et al. Lignin fractionation as an efficient route for enhancing Polylactide thermal stability and flame retardancy[J]. *Flame Retardancy and Thermal Stability of Materials*, 2018, 1(1): 14–24.
- [45] SHAO L P, ZHANG X M, CHEN F S, et al. Fast pyrolysis of kraft lignins fractionated by ultrafiltration[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 128: 27–34. DOI:10.1016/j.jaap.2017.11.003.
- [46] ZINOVYEV G, SUMERSKII I, KORNTNER P, et al. Molar mass-dependent profiles of functional groups and carbohydrates in kraft lignin[J]. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2017, 37(3): 171–183. DOI:10.1080/02773813.2016.1253103.
- [47] SERVAES K, VARHIMO A, DUBREUIL M, et al. Purification and concentration of lignin from the spent liquor of the alkaline oxidation of woody biomass through membrane separation technology[J]. *Industrial Crops and Products*, 2017, 106: 86–96. DOI:10.1016/j.indcrop.2016.10.005.
- [48] TOLEDANO A, SERRANO L, BALU A M, et al. Fractionation of organosolv lignin from olive tree clippings and its valorization to simple phenolic compounds[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(3): 529–536. DOI:10.1002/cssc.201200755.
- [49] HUSSIN M H, RAHIM A A, MOHAMAD IBRAHIM M N, et al. Enhanced properties of oil palm fronds (OPF) lignin fractions produced via tangential ultrafiltration technique[J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 66: 1–10. DOI:10.1016/j.indcrop.2014.12.027.
- [50] COSTA C A E, PINTO P C R, RODRIGUES A E. Lignin fractionation from *E. Globulus* kraft liquor by ultrafiltration in a three stage membrane sequence[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 192: 140–151. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.09.066.
- [51] MENDES S F, RODRIGUES J S, DE LIMA V H, et al. Forward black liquor acid precipitation: lignin fractionation by ultrafiltration[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2021, 193(10): 3079–3097. DOI: 10.1007/s12010-021-03580-2.
- [52] VILLAIN-GAMBIER M, COURBALAY M, KLEM A, et al. Recovery of lignin and lignans enriched fractions from thermomechanical pulp mill process water through membrane separation technology: pilot-plant study and techno-economic assessment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 249: 119345. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.119345.