

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2026.05.016

烟草木质素化学结构与热解行为的相关性研究

刘浩^{1,2}, 张文成^{1,2}, 周冰莹^{1,2}, 余世科³, 徐志强³, 胡永华³

(1. 合肥工业大学 食品与生物工程学院, 安徽 合肥 230601; 2. 农产品生物化工教育部工程研究中心, 安徽 合肥 230601; 3. 安徽中烟工业有限责任公司 技术中心, 安徽 合肥 230088)

摘要: 为了揭示烟草木质素结构与热解特性之间的关联, 文章采用碱提法、醇提法以及磨木法提取烟草木质素, 使用傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)和二维异核单量子核磁共振波谱(2D heteronuclear single quantum coherence nuclear magnetic resonance spectroscopy, 2D HSQC NMR)对获得的烟草木质素的结构进行表征。结果显示, 烟草木质素均含有愈创木基(G)、紫丁香基(S)和少量的对羟基苯丙烷基(H), 主要侧链为 β -O-4' 和 β - β' 键, 其中, 磨木木质素(milled wood lignin, MWL)保持了最完整的原始化学结构, 而碱提法和醇提法对天然木质素中的结构单元造成了不同程度的破坏。此外, 文章分析了 3 种烟草木质素的热解产物, 发现碱提木质素(alkaline lignin, AL)和 MWL 木质素的酚类质量分数高于醇提木质素(alcoholic lignin, OL), 热解产物中 G 型酚类质量分数最高, 随着温度上升, C 型和 P 型酚类的质量分数也呈现增加的趋势; 热解过程以脱羧和脱水反应为主导, 且 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 和 $n(\text{O})/n(\text{C})$ 随温度升高而减小。该研究提出的烟草木质素裂解可能路径对深入理解木质素的热解机理和调控卷烟烟气具有重要的理论和实践意义。

关键词: 烟草; 木质素; 酚类; 结构解析; 热解产物

中图分类号: TS411

文献标志码: A

文章编号: 1003-5060(2026)05-0687-08

A correlation study between chemical structure and pyrolytic behavior of tobacco lignin

LIU Hao^{1,2}, ZHANG Wencheng^{1,2}, ZHOU Bingying^{1,2}, SHE Shike³, XU Zhiqiang³, HU Yonghua³

(1. School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230601, China; 2. Engineering Research Center of Bio-process, Ministry of Education, Hefei 230601, China; 3. Technology Center, China Tobacco Anhui Industrial Co., Ltd., Hefei 230088, China)

Abstract: The objective of this research was to elucidate the relationship between the structural characteristics and pyrolytic properties of tobacco lignin. Tobacco lignins were extracted using a combination of alkaline lignin extraction, alcoholic lignin extraction, and milled wood lignin techniques. The structural characterization of the lignins was performed using Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR) and 2D heteronuclear single quantum coherence nuclear magnetic resonance spectroscopy(2D HSQC NMR). The results demonstrated that all tobacco lignins contained guaiacyl(G), syringyl(S) and a minor quantity of *p*-hydroxyphenylpropyl(H), with the principal side chains being β -O-4' and β - β' bonds. Among these, milled wood lignin(MWL) exhibited the most intact primitive chemical structure of lignin, whereas alkaline lignin and alcoholic lignin extractions caused varying degrees of destruction of structural units in natural lignin. Furthermore, the pyrolysis products of the three tobacco lignins were analyzed, and it was found that the phenolic content of alkaline lignin(AL) and MWL was consistently higher than that of alcoholic lignin(OL). The content of G-type phenolics was the

收稿日期: 2024-03-14; 修回日期: 2024-04-18

基金项目: 安徽省重点研究与开发计划资助项目(202204c06020075); 中国烟草总公司基金资助项目(110202102024)

作者简介: 刘浩(1997—), 男, 安徽蚌埠人, 合肥工业大学硕士生;

张文成(1973—), 男, 山东烟台人, 博士, 合肥工业大学教授, 硕士生导师, 通信作者, E-mail: zwc1012@163.com.

highest among the pyrolysis products, and the content of C-type and P-type phenolics exhibited an increasing trend with the increase in temperature. The pyrolysis process was dominated by decarboxylation and dehydration reactions, with a concomitant decrease in the $n(\text{H})/n(\text{C})$ and $n(\text{O})/n(\text{C})$ with increasing temperature. The study also proposed a possible pathway for tobacco lignin cleavage, which is of great theoretical and practical significance for the in-depth understanding of the pyrolysis mechanism of lignin and the regulation of cigarette smoke.

Key words: tobacco; lignin; phenols; structural analysis; pyrolysis product

木质素是一种具有复杂结构的大分子聚合物,主要由愈创木基(G)、紫丁香基(S)和对羟基苯丙烷基(H)等单元相互连接而成^[1-2],广泛存在于植物细胞壁中。而木质素作为烟草生物质中的三大组分之一,其质量分数在 3.5%~7.5%之间,占叶总细胞壁物质的 16%~24%^[3],尽管其在质量分数上远低于纤维素,但对烟草品质有着重要影响。文献[4]采用热裂解-气相色谱质谱联用仪(pyrolyzer-gas chromatography and mass spectrometry, Py-GC/MS)研究了在烟叶中添加木质素与苯酚释放量之间的联系,结果表明木质素热裂解产物大部分为酚类物质;文献[5]采用酸碱法脱除烟草木质素并分析其热解产物,结果显示苯酚等有害物质质量分数下降了 38%。因此分析烟草木质素的结构与热解行为之间的内在联系将有利于调控烟气成分和提升烟草品质。

为了便于计算,文献[6-7]以木质素单体或二聚体作为典型片段来研究热解中间产物和反应路径,天然提取木质素具有更完整的结构单元,因此更能准确反映实际热裂解情况;文献[8]采用磨木法在氮气氛围中提取了火炬松木质素,结果表明研磨的样品具有更多羟基和 $\beta\text{-O-4}'$ 键以及更高程度的缩合和侧链化;文献[9]通过固态核磁共振波谱仪表征了酸提木质素(KL)的结构,发现 KL 木质素具有较低的甲氧基质量分数,提取过程中,结构单元受到严重的破坏,从而导致结构上发生缩合;文献[10]研究了热乙醇水浸提杨树木片制得醇提木质素(alcoholic lignin, OL),最终得率约为 74%,但却未对产物进行结构表征;当前二维核磁共振波谱被广泛应用于生物大分子的结构表征^[11-12],其灵敏度远高于传统的核磁,可以大大提高波谱的分辨率。然而由于行业核磁共振仪器所测数据与热裂解研究之间存在信息间断,导致有关烟草木质素的结构和热解特性相关性报道不多。

本文采用碱提法、醇提法和磨木法制备木质素,采用傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)和二维异核单量子核

磁共振波谱(2D heteronuclear single quantum coherence nuclear magnetic resonance spectroscopy, 2D HSQC NMR)对其进行结构表征,并为热解分析提供指导。通过热重分析和 Py-GC/MS 考察烟草木质素样品的热裂解行为和产物的分布情况。

1 材料与仪器

本实验选用的烟草样品(云烟 95)由安徽中烟工业有限责任公司技术中心提供。实验前,将完整烟叶在 45 °C 鼓风干燥箱中烘干 24 h,机械粉碎过 60 目筛制得烟末,置于塑封袋中,密闭冷藏备用。

氘代二甲基亚砜(DMSO- d_6)(纯度为 99.9%)购于上海鸿鹄生物医药科技有限公司;浓硫酸、甲苯、乙醇、丙酮、1,2-二氯乙醇、盐酸、氢氧化钠均购于国药集团化学试剂有限公司。

所用仪器有:Elementar vario EL cube 元素分析仪(上海艾力蒙塔贸易有限公司);Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司);VNMR 600 超导核磁共振波谱仪配备 5 mm Z 梯度场三共振反式探头(美国安捷伦科技有限公司);STA 449C 热重分析仪(德国耐驰科学仪器有限公司);DECO-PBM 球磨机(长沙德科仪器有限公司);Py-GC/MS 由 CDS 5200 热解器(北京莱伯泰科仪器有限公司)、7890A 气相色谱仪(美国安捷伦科技有限公司)与 5975C 质谱仪(美国安捷伦科技有限公司)串联。

2 实验方法

2.1 木质素样品的提取

烟草样品在索氏装置中用甲苯-乙醇(体积比 2:1)回流 6 h 进行脱脂;过滤并用乙醇和丙酮充分洗涤后,将剩余物在 45 °C 柜式烘箱中空气循环干燥 12 h;然后将干燥的样品密封冷藏待用。

碱提木质素(alkaline lignin, AL)的提取。1 g 脱脂样品和 220 mL 的 5% NaOH 溶液在 50 °C 下处理 6 h,连续搅拌,过滤;配制 6 mol/L 的盐酸

溶液中和上清液,沉淀在3倍体积乙醇中,过滤蒸发乙醇后,调节上清液pH值为1.5;收集沉淀物,分离的沉淀用酸化水(pH值为1.5~2.0)洗涤干燥得到碱提木质素。

OL木质素的提取。将25 g脱脂烟草与200 mL乙醇水溶液($V(\text{乙醇}):V(\text{水})=65:35$)置于1 L反应容器,并加入少量硫酸(1.2%干基生物基)作为催化剂在170 °C下反应80 min;分离过滤,用150 mL的65%乙醇溶液洗涤3次,将废液和3倍体积蒸馏水混合以沉淀木质素。

磨木木质素(milled wood lignin, MWL)的提取方法参照贝克曼方法^[13]。

2.2 木质素的结构表征

采用元素分析仪检测3种木质素中各元素的质量分数,采用差减法计算氧元素质量分数。

在 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪上通过 KBr 压片法在 4 000~400 cm^{-1} 的波数范围内记录3种木质素聚合物官能团的信息,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描64次;采用2D HSQC NMR 表征木质素结构,80 mg 样品溶于0.5 mL 的 $\text{DMSO}-d_6$ 中,在 Agilent 600 MHz DD2 波谱仪上记录 MWL、AL、OL 木质素的 2D HSQC NMR 谱图。

2.3 热解行为表征

热失重实验在热重分析仪中进行,将约10 mg样品以10 °C/min的加热速率从40 °C加热至800 °C,载气为氮气,流速为50 mL/min。将获得的热重数据进行一次微分处理,得到质量分数变化率。使用 OriginPro 软件处理数据。

利用 Py-GC/MS 分析热解产生的挥发性气体,0.5 mg 样品以10 °C/ms 的加热速率从40 °C加热到800 °C,在 GC/MS 中使用 DB-Wax 色谱柱(60 m×250 μm ×0.25 μm)分离热解产物。使用高纯度氮气(99.999%)作为载气,流速为1 mL/min,分离比为1:20;传输线的温度保持在250 °C,以避免冷凝;色谱柱以5 °C/min 的速度从40 °C升温至160 °C,持续5 min,然后以10 °C/min 的速度升温至24 °C,维持5 min。GC/MS检测结合 Nist 17 软件对单个化合物定性分析,分别收集烟草木质素在400、600、800 °C下热解产生的焦炭,进行元素分析。

3 结果与讨论

3.1 元素分析

烟草原料及其木质素的元素质量分数见表1所列。从表1可以看出,所有样品的碳质量分数

均比未处理的原料更高,氧质量分数更低,表明木质素是生物质热解产物的重要碳源;OL 木质素的含氧量最低,表明在分离过程中发生了强烈的脱氧反应,该现象可能是由于在提取过程发生了芳基醚键和苯丙烷键的断裂,从而导致含氧量降低。 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 值代表生物质的芳构化水平,3种木质素的 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 值相比原料明显下降,说明原料芳构化水平低于木质素。 $n(\text{O})/n(\text{C})$ 和 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 值是确定燃料成分的关键参数,用于比较和评价生物燃料和其他化石燃料^[14],经过不同处理后木质素样品的 $n(\text{O})/n(\text{C})$ 和 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 均降低了20%以上,表明烟草木质素的燃烧性能低于烟草原料。

表1 烟草原料及其木质素的元素质量分数

木质素	$w/\%$				$n(\text{O})/n(\text{C})$	$n(\text{H})/n(\text{C})$
	C	H	N	O		
原料	43.94	6.54	2.53	46.32	0.79	1.78
AL	47.83	5.87	1.86	38.92	0.61	1.37
OL	59.83	5.87	1.44	32.86	0.41	1.18
MWL	49.36	5.89	1.46	34.51	0.52	1.43

3.2 FTIR 分析

木质素的 FTIR 谱图如图1所示。

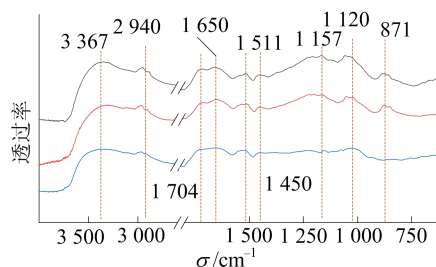


图1 3种木质素的 FTIR 谱图

从图1可以看出:所有木质素都显示出酚羟基(3 367 cm^{-1})、甲基和亚甲基中 C—H 的伸缩振动(2 940 cm^{-1})相对应的尖锐峰;1 704 cm^{-1} 处木质素中非共轭 C=O 基团的伸缩振动峰,而在 1 650 cm^{-1} 处是共轭的 C=O 基团振动峰,略高于非共轭 C=O 基团,是木质素中主要的 C=O 振动^[15];1 511、1 450 cm^{-1} 处分别是木质素中苯环骨架的振动和侧链烷基的弯曲振动;在 1 157、1 058 cm^{-1} 处是苯环醚键(甲氧基)的伸缩振动峰;3种木质素在 1 120 cm^{-1} 处均可观察到紫丁香环的特征吸收峰,由此可知烟叶木质素是 GS 型木质素;871 cm^{-1} 处是由对甲酚导入苯环上邻位氢原子变角振动引起的吸收峰。进一步比较

MWL、AL、OL 木质素的 FTIR 谱图,发现 3 种木质素的红外吸收峰相似,表明木质素的官能团结构相似。

3.3 2D HSQC NMR 表征结果分析

采用 2D HSQC NMR 进一步研究木质素的结构,木质素的二维核磁共振谱可分为木质素芳香区(δ_{H} $6.0 \times 10^{-6} \sim 8.0 \times 10^{-6}$, δ_{C} $100 \times 10^{-6} \sim 150 \times 10^{-6}$)、木质素侧链区(δ_{H} $2.5 \times 10^{-6} \sim 6.0 \times 10^{-6}$, δ_{C} $50 \times 10^{-6} \sim 90 \times 10^{-6}$) 2 个区域。3 种木质素的 2D HSQC NMR 谱图信号归属见表 2 所列,相关的二维信号根据文献[16]进行化学位移分配。由表 2 可知,在 3 种木质素中均发现了苯环上甲氧基(OMe)、 β -D-木吡喃糖苷(X)、对羟基苯基(H)的信号在木质素热解过程中起着重要的作用^[17]。此外在芳香区还检测到紫丁香基(S)和愈创木基(G)的交叉峰,除了紫丁香基(S)单元信号外, $S_{2,6}$ 的相关信号还出现在 107.48/7.42, G_5 和 G_6 信号通常出现在 115.43/6.63 附近,且大

部分信号重叠,因此难以详细地区分^[18],结合 FTIR 的结果进一步证明了烟草木质素是 GS 型木质素。在 MWL 的 β - β (树脂醇)(B) 中的 C_7-H_7 相关性显示 2 个重叠的信号,表明 AL 的 β - β (树脂醇)至少包含 2 个不同的变体。本研究在提取木质素之前对所使用的烟叶样品进行了脱脂处理,因此并没有发现脂类物质的信号。

在 MWL 木质素的侧链区仅缺失了 A_7' 和 X_2 两处信号,而 OL 木质素中缺失了大量信号,这可能是由于在酸性和高温环境下破坏了 β -O-4' 键,与 OL 木质素相比,AL 和 MWL 木质素的支链结构保存得更完好,不同制备方法导致了结构上的差异。在芳香区观察到 G 单元中的 C_2-H_2 、 C_5-H_5 和 C_6-H_6 在 110.83/7.37、115.29/6.82、120.90/6.53 处有明显的光谱相关性。 $\delta(\text{C})/\delta(\text{H})$ 为 129.93/6.95 时的信号可归属于 H 单位中的 C_2-H_2 ,而 H 单位中的 C_5-H_5 与 G 单位中的 C_5-H_5 重叠。

表 2 3 种木质素的 2D HSQC NMR 谱图信号归属

结构单元	$\delta(\text{C})/\delta(\text{H})$			信号归属
	OL	MWL	AL	
$L'-CH_3$	20.23/2.11	20.29/2.13	20.31/2.11	甲基酚(L')结构中的 C—H
$L-CH_3$	22.25/2.18	—	22.21/2.10	木素酚(L)结构中的 C—H
OMe	55.77/3.66	56.10/3.59	55.91/3.70	苯环上甲氧基结构
A_7	60.06/3.85	61.91/3.34	60.42/3.36	β -O-4(A)结构中的 C_7-H_7
A_7'	—	63.85/3.51	63.45/3.68	乙酰化的 β -O-4 (A)结构中的 C_7-H_7
B_7	62.57/3.51	62.46/3.51	62.64/3.29	苯基香豆素 β -5(B)结构中的 C_7-H_7
F_7	—	—	62.21/3.40	对羟基肉桂醇中(F)中的 C_7-H_7
X_2	70.51/2.98	70.49/3.02	70.39/3.00	β -D-木吡喃糖苷(X)中的 C_2-H_2
X_4	73.03/3.35	73.46/3.61	76.38/4.37	β -D-木吡喃糖苷(X)中的 C_4-H_4
C_7	—	71.79/3.54	71.63/3.46	β - β (树脂醇)(C) 中的 C_7-H_7
		72.27/3.28	72.25/3.27	β - β (树脂醇)(C) 中的 C_7-H_7
D_α	—	—	83.78/5.34	β -O-4 (D)结构中的 $C_\alpha-H_\alpha$
D_β	—	—	86.48/4.21	β -O-4 (D)结构中的 $C_\beta-H_\beta$
$S_{2,6}$	—	103.75/6.62	103.56/6.41	紫丁香基(S)单元中的 $C_{2,6}-H_{2,6}$
$S_{2,6}'$	107.45/7.36	107.48/7.42	107.52/7.54	乙酰化的紫丁香基(S)单元中的 $C_{2,6}-H_{2,6}$
G_5	115.43/6.63	115.50/6.59	115.29/6.82	愈创木酚(G)单元中的 C_5-H_5
G_6	120.86/5.21	120.62/6.79	120.90/6.53	愈创木酚(G)单元中的 C_6-H_6
G_2'	—	—	110.83/7.37	愈创木酚(G)单元中的 C_2-H_2
$H_{2,6}$	128.87/7.19	128.62/7.17	126.48/7.40	对羟基苯基单元中 $C_{2,6}-H_{2,6}$
$L_{2,6}$	—	—	129.93/6.95	木素酚(L)结构中的 $C_{2,6}-H_{2,6}$
Phe2,6	—	128.69/7.32	128.65/7.20	苯丙氨酸单元中的(P) $C_{2,6}-H_{2,6}$
Tyr2,6	—	129.04/6.95	129.40/6.98	酪氨酸(Tyr)单元中的 $C_{2,6}-H_{2,6}$

3.4 热失重分析

3 种木质素的热重分析曲线如图 2 所示,可以看出,木质素的热解分为 3 个阶段。而有研究表明烟叶具有 4 个热解阶段^[19],分别是由水分、挥发组分、纤维素、半纤维素和木质素引起的质量

损失。从图 2 可以看出:在热解阶段 I 的 MWL、AL、OL 木质素质量损失较小,分别为 8.73%、11.44%、6.54%;热解在 350~450 °C 之间进入热解阶段 II,该阶段是木质素主要分解阶段,阶段 II 木质素的质量急剧下降,在 DTG 曲线上出现了

一个最大的峰值,质量损失率达到 38%,此外 AL、MWL、OL 木质素的 DTG 曲线对应的峰值温度分别为 406、413、418 °C,表明 AL 木质素由于其高含量的 β -O-4' 键而具有较差的热稳定性^[20],同时,发现 AL 木质素在阶段 I 的分解速率略高于 OL 和 MWL 木质素,这一现象也与 β -O-4' 键等弱侧链的热分解有关^[21];当温度超过 450 °C 后,DTG 曲线逐渐平滑,热解进入阶段 III,这一阶段主要是由木质素的热解并逐渐碳化导致的质量损失。热解过程中,MWL、AL 和 OL 木质素最终质量损失率分别为 64.51%、58.72%、67.34%,分析可得出 OL 木质素的质量损失率最高,主要是因为 OL 木质素纯度最低,而木质素具有热稳定性较高的芳香结构、各种侧链和强化学键^[22]。

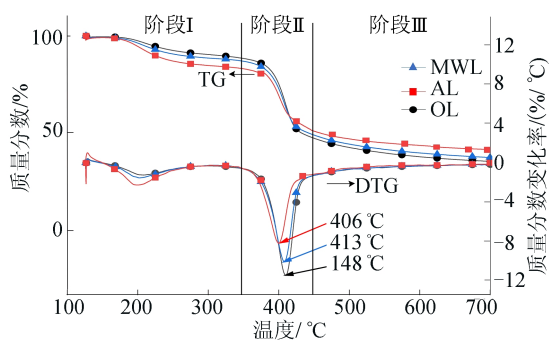


图2 3种木质素的TG和DTG曲线

3.5 Py-GC/MS 表征结果分析

由于木质素在 Py-GC/MS 中发生了快速热解,难以实现定向转化且产生复杂的化合物,热解的总离子色谱图包含酚、酸、酯和呋喃等族类化合物的峰,而酚类化合物是木质素热解最重要的产物,因此本研究主要关注木质素向酚类的热转化过程。根据热失重数据可知木质素在 400 °C 左右达到失重峰值,因此反应温度设置为 400、600、800 °C。根据苯环上取代基的官能团类型,将检测到的酚类化合物分类为愈创木酚(G)型、紫丁香(S)型、儿茶酚(C)型和苯酚(P)型。

不同热裂解温度下烟草分类产物的分布情况如图3所示。从图3可以看出,随着温度的升高,G型酚类的质量分数先升高后降低,400 °C 时 AL 木质素和 MWL 木质素的酚类总质量分数为 35.20%、33.30%,均高于 OL 的 24.65%,这是由于 AL 和 MWL 木质素结构中 β -O-4' 键在低温区域裂解。由前文结构分析可知,烟草木质素中紫丁香基单元质量分数较少,因此所得产物中 S 型酚类的质量分数通常低于 G 型。在 MWL 木

质素中,C型和P型产物由 $\text{ArO}-\text{H}_3$ 和 $\text{Ar}-\text{OCH}_3$ 在 600、700 °C 时断裂形成,而 C 型和 P 型产物的形成则受温度影响,直至 800 °C 时产率最高。由于 $\text{ArO}-\text{CH}_3$ 的断裂所需能量小于 $\text{Ar}-\text{OCH}_3$ ^[23],在 MWL 木质素中,C型酚类的生成率通常高于 P 型。在 AL、OL 反应体系中,酚类物质是木质素热解的重要产物,AL、MWL 反应体系中裂解产物酚类占比分别为 68.04%、67.00%,远高于 OL 反应体系的 40.02%,这些产物起源于弱侧链的断裂^[24],特别是 β -O-4' 键的裂解可以在低温下进行,这可以通过二维核磁共振谱图和热失重结果来解释。

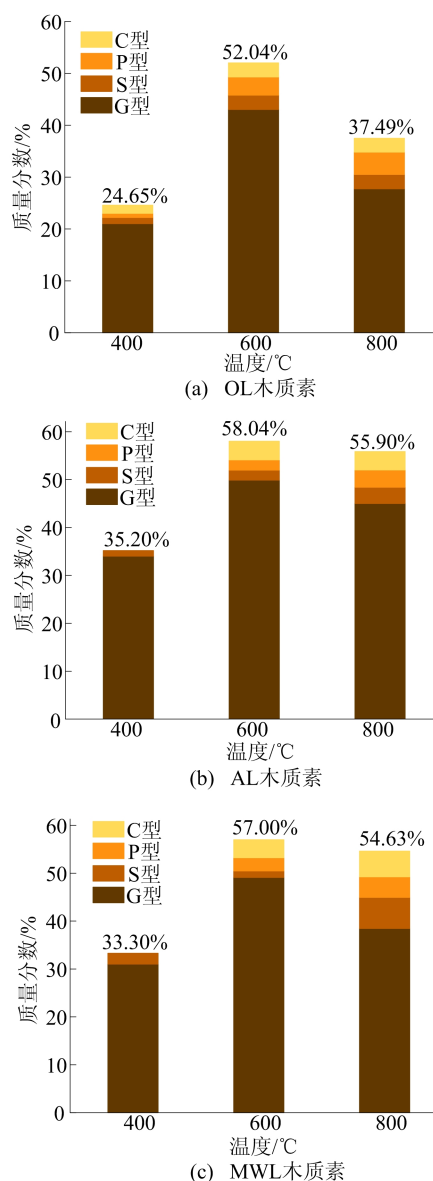


图3 3种木质素在不同温度下热裂解的酚类产物分布

因为3种木质素中酚类产物的质量分数均在 600 °C 达到最大,所以对 600 °C 下热解酚类产物分

布情况进一步分析,结果见表 3 所列。从表 3 可以看出,裂解产物中 G 型酚类化合物占主导,分别占 OL、MWL、AL 木质素总质量分数的 43.02%、49.10%、49.88%,相比之下 P 型(3.50%、2.78%、2.15%)和 C 型(12.76%、13.78%、13.92%)的质量分数均非常少。

结构表征显示 3 种木质素均主要含有愈创木基结构,同时,紫丁香基官能团远少于愈创木基结构,因此木质素热解产物中 G 型酚类占据主要, S 型酚类质量分数远低于 G 型酚类质量分数。而 P 型和 C 型酚类来源于甲基苯和甲氧基苯的裂解,质量分数范围分别为 2.50%~3.15%和 12.76%~13.92%,同样远低于 G 型酚类。这表明木质素在 600 ℃的热解产物主要来源于不同结构单元间链节的裂解,部分是侧链的裂解,而甲氧基和酚羟基很少破碎。邻苯二酚的形成可由 $\text{ArO}-\text{CH}_3$ 的裂解引发,然后是氢稳定化;而甲酚的释放则可能是 $\text{Ar}-\text{OCH}_3$ 裂解的结果,然后与甲基自由基偶联。

表 3 木质素在 600 ℃下热裂解的酚类产物分布

酚类	保留时间/min	化合物	质量分数/%		
			OL	MWL	AL
G 型	5.94	愈创木酚	4.41	5.04	13.28
	10.84	4-甲基愈创木酚	6.26	10.27	6.45
	13.31	4-乙基愈创木酚	2.16	3.54	2.85
	18.76	4-乙烯基愈创木酚	9.11	10.22	12.48
	19.21	2-甲氧基-4-甲基苯酚	6.66	12.00	9.67
	20.87	乙酰香草醛	4.42	8.03	5.15
P 型	3.63	苯酚	0.79	0.42	0.23
	5.55	甲苯	0.98	0.95	0.94
	17.24	2,4-二甲基苯酚	0.02	0.03	0.12
	18.43	对甲酚	0.91	0.34	0.45
	19.39	4-乙基苯酚	0.67	0.98	0.24
	19.49	3-甲基苯酚	0.13	0.06	0.17
C 型	13.83	儿茶酚	1.41	1.30	2.30
	22.06	4-甲基儿茶酚	1.35	2.48	1.62
	22.54	丁香醇	0.74	1.34	1.67
S 型	28.01	2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)苯酚	—	—	0.42

3.6 木质素热裂解路径的预测

仅从挥发性产物的分布特性研究并不能有效阐明烟草木质素热解机理,而热解焦炭中 $n(\text{O})/n(\text{C})$ 和 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 随温度的变化能很好地反映烟草木质素热解和演化的过程,这些元素的变化可以借助范式图^[25]分析。木质素及其焦炭的范式图如图 4 所示。

从图 4 可以看出:400 ℃的热解主要导致木

质素侧链的小官能团的断裂,因此下降幅度不大;在 600 ℃裂解时, $n(\text{H})/n(\text{C})$ 和 $n(\text{O})/n(\text{C})$ 进一步集中,此时木质素除了内部连接发生剧烈变化外,脱水和脱甲基反应也同时加剧,羰基($\text{C}=\text{O}$)、醚基($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)、甲氧基($\text{CH}_3\text{O}-$)和芳香官能团进一步断裂,导致产生相应的小分子气体(CO_2 、 CO 、 CH_4);当温度升到 800 ℃时,焦炭的石墨化、芳香化和碳化反应占据主导,O 和 H 元素进一步被释放。此外 3 种木质素的热解过程相似,主要发生脱羧和脱水反应,脱甲烷反应较少,这表明烟草木质素的结构对热解过程固相反应影响很小。

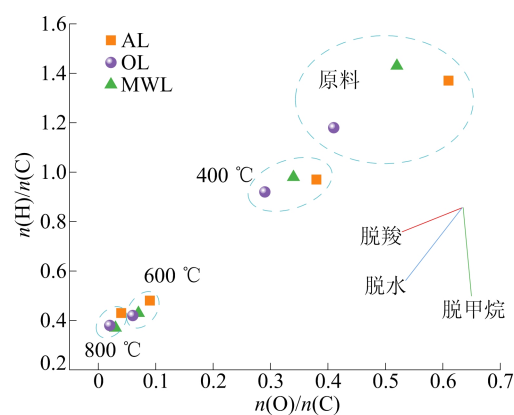


图 4 木质素及其焦炭的范式图

了解烟草木质素热裂解内在的化学机制有助于生成特定产物途径的控制,根据对烟草木质素进行结构分析和热裂解产物分析,本文提出了一种两步反应方案,即烟草木质素可能的热裂解反应路径,如图 5 所示。

在中低温(400 ℃)条件下,木质素的解聚主要是通过单元间连接(如 $\beta-5'$ 和 $\beta\text{-O-}4'$ 键)的裂解进行的,产生的芳香族化合物主要来自木质素结构中 G 单元中的 2-甲氧基-4-甲基苯酚和 S 单元中的 2,6-二甲氧基苯酚。在这一阶段, $\text{ArO}-\text{CH}_3$ 和 $\text{Ar}-\text{OCH}_3$ 键轻微裂解,产生 CH_4 、 CO_2 以及少量的 P 型和 C 型酚类。

在高温(600、800 ℃)条件下,木质素会发生二次热解反应,G 型和 S 型酚类化合物的比例随着温度的升高而明显下降,表明去甲氧基和去甲基化反应得到了促进,同时伴随着苯环之间键的断开,从而生成了更多的苯酚、甲酚和邻苯二酚等单酚类化合物。在此温度范围内,多环芳烃的形成会增强,苯酚和邻甲酚在高温下相对稳定,因此,即使在高温热解过程中,也能产生这些化合物和多环芳烃。

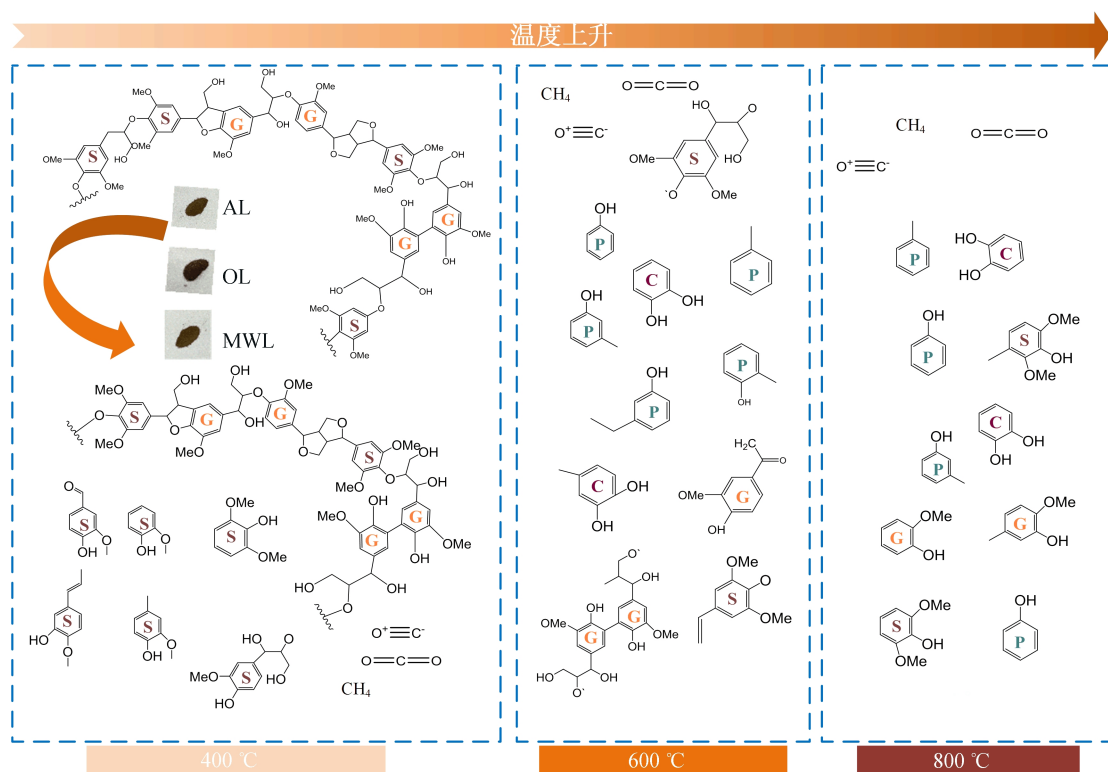


图5 烟草木质素可能的热裂解反应路径

4 结 论

不同提取方法获得的3种木质素均含有相似的有机基团。MWL木质素拥有最接近天然木质素的结构;AL木质素热解时质量损失率最高,AL和MWL木质素在400℃热解产生更多的酚类,3种木质素在600℃时酚类化合物的质量分数达到最大;烟草木质素的热裂解过程分为两步反应:在中低温下 β -O-4'键断裂,在高温下木质素的侧链和甲氧基发生密集裂解,产生单酚类化合物并稳定为终端产物;不同结构的木质素的固相反应相似,低温下以脱羧和脱水为主,高温下以去甲基化反应为主。本研究基于结构解析和产物鉴定结果,提出了烟草木质素向酚类转化的热解路径,有助于对木质素结构与热裂解行为之间关系的理解,推动了烟草木质素的化学利用。

【参 考 文 献】

- [1] CALVO-FLORES F G, DOBADO J A. Lignin as renewable raw material [J]. Chemsuschem, 2010, 3(11): 1227-1235.
- [2] LI C Z, ZHAO X C, WANG A Q, et al. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels [J]. Chem Rev, 2015, 115(21): 11559-11624.

- [3] 闫克玉, 闫洪洋, 李兴波, 等. 烤烟烟叶细胞壁物质的对比分析[J]. 烟草科技, 2005(10): 6-11.
- [4] 刘刚, 杨飞, 杜云海, 等. 木质素对再造烟叶烟气中苯酚的影响[J]. 光谱实验室, 2012, 29(2): 1118-1122.
- [5] 易聪华, 张素文, 冀唯妮, 等. 氧碱法脱除烟梗中木质素降低烟气有害成分[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2016, 44(6): 21-26.
- [6] BESTE A, BUCHANAN A C. Computational study of bond dissociation enthalpies for lignin model compounds. substituent effects in phenethyl phenyl ethers [J]. J Org Chem, 2009, 74(7): 2837-2841.
- [7] KOTAKE T, KAWAMOTO H, SAKA S. Pyrolysis reactions of coniferyl alcohol as a model of the primary structure formed during lignin pyrolysis [J]. J Anal Appl Pyrol, 2013, 104: 573-584.
- [8] HOLTMAN K M, CHANG H M, JAMEEL H, et al. Quantitative C NMR characterization of milled wood lignins isolated by different milling techniques [J]. J Wood Chem Technol, 2006, 26(1): 21-34.
- [9] WANG S R, RU B, LIN H Z, et al. Pyrolysis behaviors of four lignin polymers isolated from the same pine wood [J]. Bioresource Technol, 2015, 182: 120-127.
- [10] PAN X J, GILKES N, KADLA J, et al. Bioconversion of hybrid poplar to ethanol and co-products using an organosolv fractionation process; optimization of process yields [J]. Biotechnol Bioeng, 2006, 94(5): 851-861.
- [11] 杨林杰. 基于多重反应监测的木质素结构单元定量方法建立及其应用[D]. 广州: 华南理工大学, 2022.

(下转第702页)

- [3] BEYERS J H M, SUNDSB P A, HARMS T M. Numerical simulation of three-dimensional, transient snow drifting around a cube[J]. *Journal of Wind Engineering & Industrial Aerodynamics*, 2004, 92(9): 725-747.
- [4] UEMATSU T, NAKATA T, TAKEUCHI K, et al. Three-dimensional numerical simulation of snowdrift[J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2010, 20(1): 65-73.
- [5] THIES T K. Comparison of numerical simulations and full-scale measurements of snowdrifts around buildings[J]. *Wind and Structures An International Journal*, 2000, 3(2): 073.
- [6] 李雪峰, 周恒毅, 顾明. 北京南站屋面雪荷载分布研究[J]. *建筑结构*, 2008, 38(5): 109-112.
- [7] 洪财滨. 典型形式大跨度屋盖风致雪漂移的数值模拟研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [8] 周恒毅, 胡学富, 顾明. 考虑摩擦速度修正的风致积雪重分布模拟方法研究[J]. *工程力学*, 2017, 34(10): 19-25.
- [9] 张建, 李波, 单文娜, 等. 波纹状悬挑大跨屋盖的风荷载特性[J]. *建筑结构学报*, 2017, 38(3): 111-117.
- [10] POMEROY J W, MALE D H. Steady-state suspension of snow[J]. *Journal of Hydrology*, 1992, 136 (1/2/3/4): 275-301.
- [11] 黄鑫. 弧形大跨结构屋面风致积雪分布数值研究[D]. 西安: 长安大学, 2021.
- [12] 张天歌, 周恒毅, 顾明. 不同护栏透风率下桥面雪飘移的数值模拟[J]. *工程力学*, 2023, 40(3): 36-43.
- [13] 孙晓颖, 洪财滨, 武岳, 等. 建筑物周边风致雪漂移的数值模拟研究[J]. *工程力学*, 2014, 31(4): 141-146.
- [14] Architectural Institute of Japan. AIJ recommendation for loads on building: AIJ-GBV 2004[S]. Tokyo: Architectural Institute of Japan, 2004: 15-40.
- [15] POMEROY J W, GRAY D M. Saltation of snow[J]. *Water Resources Research*, 1990, 26(7): 1583-1594.
- [16] 李雪峰. 风致建筑屋盖表面及其周边积雪分布研究[D]. 上海: 同济大学, 2011.
- [17] TOMINAGA Y, MOCHIDA A, YOSHINO H, et al. CFD prediction of snowdrift around a cubic building model [C]//The Fourth International Symposium on Computational Wind Engineering (CWE2006). Yokohama: [s. n.], 2006: 941-944.
- [18] 中国建筑科学研究院. 建筑结构荷载规范: GB 50009—2012[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2012: 30-64.

(责任编辑 吴 亮)

(上接第 693 页)

- [12] 田大雨. 烟草细胞壁多糖结构和含量的二维核磁共振波谱分析研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2023.
- [13] GUERRA A, MENDONÇA R, FERRAZ A, et al. Structural characterization of lignin during Pinus taeda wood treatment with ceriporiopsis subvermispora[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 2004, 70(7): 4073-4078.
- [14] KOUL B, YAKOUB M, SHAH M P. Agricultural waste management strategies for environmental sustainability[J]. *Environ Res*, 2022, 206: 112285.
- [15] WANG S R, LIN H Z, RU B, et al. Comparison of the pyrolysis behavior of pyrolytic lignin and milled wood lignin by using TG-FTIR analysis[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2014, 108: 78-85.
- [16] 张浩楠, 赵瑾, 徐栋梁, 等. 二维核磁谱对木质素酚与磨木木质素结构的对照解析[J]. *纤维素科学与技术*, 2018, 26(4): 9-18.
- [17] BÄHRLE C, CUSTODIS V, JESCHKE G, et al. In situ observation of radicals and molecular products during lignin pyrolysis[J]. *Chemosuschem*, 2014, 7(7): 2022-2029.
- [18] SUN D, WANG B, WANG H M, et al. Structural elucidation of tobacco stalk lignin isolated by different integrated processes[J]. *Ind Crop Prod*, 2019, 140: 9.
- [19] TIAN W W, XU F, XING S J, et al. Comprehensive study on the thermal decomposition process of waste tobacco leaves and stems to investigate their bioenergy potential; kinetic, thermodynamic, and biochar analysis[J]. *Thermochimica Acta*, 2023, 723: 179473.
- [20] LIU C, HU J, ZHANG H Y, et al. Thermal conversion of lignin to phenols: relevance between chemical structure and pyrolysis behaviors[J]. *Fuel*, 2016, 182: 864-870.
- [21] GUO Y Z, ZHOU J H, WEN J L, et al. Structural transformations of triploid of Carr. lignin during auto-catalyzed ethanol organosolv pretreatment[J]. *Ind Crop Prod*, 2015, 76: 522-529.
- [22] ANCA-COUCÉ A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis[J]. *Prog Energ Combust*, 2016, 53: 41-79.
- [23] RÄISÄNEN U, PITKÄNEN I, HALTTUNEN H, et al. Formation of the main degradation compounds from arabinose, xylose, mannose and arabinitol during pyrolysis[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2003, 72(2): 481-488.
- [24] HU J, SHEN D K, XIAO R, et al. Free-radical analysis on thermochemical transformation of lignin to phenolic compounds[J]. *Energ Fuel*, 2013, 27(1): 285-293.
- [25] GUO G F, ZHANG K, LIU C X, et al. Comparative investigation on thermal decomposition of powdered and pelletized biomasses: thermal conversion characteristics and apparent kinetics[J]. *Bioresource Technol*, 2020, 301: 12273.

(责任编辑 闫杏丽)