Vol. 47 No. 5

**DOI:** 10. 13718/j. cnki. xdzk. 2025. 05. 019

午紫阳, 沈娟章, 谭卫红. 生物质水热液化碳稳定同位素分馏机制研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2025, 47(5): 223-233.

# 生物质水热液化碳稳定同位素分馏机制研究

午紫阳<sup>1,2</sup>, 沈娟章<sup>1</sup>, 谭卫红<sup>1</sup>

1. 中国林业科学研究院 林产化学工业研究所/江苏省生物质能源与材料重点实验室/

国家林业和草原局林产化学工程重点实验室/林木生物质低碳高效利用国家工程研究中心,南京 210042;

2. 南京林业大学 江苏省林业资源高效加工利用协同创新中心,南京 210037

摘要:以C3植物源原料(杨木、木薯淀粉)和C4植物源原料(玉米秸秆、玉米淀粉)为研究对象,探讨了在硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)和氯化铝(AlCl<sub>2</sub>)2种催化剂作用下,于170℃水热液化生成5-羟甲基糠醛(5-HMF)和乙酰丙酸乙酯 (EL)过程中碳稳定同位素分馏机制。结果表明:① 在 AlCl。催化下,C3 木薯淀粉的 5-HMF 产率最高值为 23.36%,碳稳定同位素比值从(-28.694±0.031)%降低至(-30.370±0.007)%;C4 玉米淀粉的 5-HMF 产率 最高值为23.46%,碳稳定同位素比值从(-18.151±0.022)‰降低至(-18.771±0.017)‰;C3 杨木和C4 玉米 秸秆的 5-HMF 产率为 9.80%和 9.20%,碳稳定同位素分馏不明显,在 60 min 时分别达到(-27.031±0.035)‰ 和(-17.670±0.006)‰。②在H<sub>2</sub>SO4催化下,C3木薯淀粉的5-HMF产率高于AlCla的催化结果,碳稳定同位 素分馏更显著:C4 玉米淀粉的 5-HMF 产率和碳稳定同位素分馏也明显高于 AlCl。的催化结果:C3 杨木和 C4 玉 米秸秆的 5-HMF 产率均显著提高,碳稳定同位素比值变化幅度增大。C3 木薯淀粉的 5-HMF 产率最高值为 33.11%,碳稳定同位素比值从(-29.837±0.013)%降低至(-32.065±0.013)%;C3 杨木的 5-HMF 产率最高 值为12.93%,碳稳定同位素比值从(-24.940±0.033)%降低至(-28.370±0.029)%; C4 玉米淀粉的5-HMF 产率最高值为 30.07%, 碳稳定同位素比值从(-17.223±0.023)%降低至(-18.427±0.003)%; C4 玉米秸秆 的 5-HMF 产率在 60 min 时达到最高值 11.04%,碳稳定同位素比值从(-15.727±0.012)%降低至(-18.771± 0.017)‰。③终端产物 EL 的生成也表现出碳稳定同位素分馏特征,符合瑞利分馏模型,其碳稳定同位素比值的变 化能够体现反应进程。H,SO4 催化更有利于提高 C3 和 C4 植物源原料的 5-HMF 产率并加剧碳稳定同位素分馏, 尤其对结构复杂的木质纤维原料效果显著;AlCl。催化更适用于淀粉等多糖类化合物的转化。

关键 词:碳稳定同位素分馏;5-羟甲基糠醛;水热液化

中图分类号: TK6 文献标志码: A

**文 章 编 号:** 1673-9868(2025)05-0223-11



开放科学(资源服务)标识码(OSID):

# Mechanism of Carbon Stable Isotope Fractionation of Biomass Hydrothermal Liquefaction

作者简介:午紫阳,硕士研究生,主要从事生物质转化研究。

收稿日期: 2024-05-20

基金项目: 江苏省生物质能源与材料重点实验室面上项目(JSBEM-S-202323); 国家重点研发计划项目(2018YFB1501500)。

通信作者:谭卫红,研究员,硕士研究生导师。

# WU Ziyang<sup>1,2</sup>, SHEN Juanzhang<sup>1</sup>, TAN Weihong<sup>1</sup>

- Institute of Chemical Industry of Forest Products, Chinese Academy of Forestry/Key Laboratory of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province/Key Laboratory of Chemical Engineering of Forest Products, National Forestry and Grassland Administration/ National Engineering Research Center of Low-Carbon Processing and Utilization of Forest Biomass, Nanjing 210042, China;
- Jiangsu Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China

Abstract: Taking C3 plant raw materials (poplar, cassava starch) and C4 plant raw materials (corn straw, corn starch) as the research objectives, the carbon stable isotope fractionation mechanism of producing 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) and ethyl levulinate (EL) during hydrothermal liquefaction process at  $170^{\circ}$  under the action of sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) and aluminum chloride (AlCl<sub>3</sub>) catalysts was explored. The results revealed the following: ① Under AlCl<sub>3</sub> catalysis, the highest 5-HMF yield of C3 cassava starch was 23.36 %, and the carbon isotope ratio decreased from (-28.694  $\pm$  0.031)% to (-30.370  $\pm$ 0.007)‰. The highest 5-HMF yield of C4 corn starch was 23.46%, and the carbon isotope ratio decreased from  $(-18.151\pm0.022)\%$  to  $(-18.771\pm0.017)\%$ . The 5-HMF yields of C3 poplar wood and C4 corn straw were 9.80% and 9.20%, and carbon isotope fractionation was not obvious, reaching ( $-27.031\pm$  $(-17.670\pm0.006)\%$  at 60 minutes, respectively. 2 Under the catalysis of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, the 5-HMF yield of C3 cassava starch was higher than that catalyzed by AlCl<sub>3</sub>, and the fractionation of carbon isotopes was more significant. The 5-HMF yield and carbon isotope fractionation of C4 corn starch were significantly higher than those catalyzed by AlCl<sub>3</sub>. The 5-HMF yields of C3 poplar wood and C4 corn straw were significantly increased, and the variation range of carbon isotope ratio was increased. The highest 5-HMF yield of C3 cassava starch was 33.11%, and the carbon isotope ratio decreased from (  $-29.837\pm$ (0.013)% to  $(-32.065\pm0.013)\%$ . The highest 5-HMF yield of C3 poplar wood was 12.93%, and the carbon isotope ratio decreased from  $(-24.940\pm0.033)\%$  to  $(-28.370\pm0.029)\%$ . The highest 5-HMF yield of C4 corn starch was 30.07 %, and the carbon isotope ratio decreased from  $(-17.223\pm0.023)\%$  to  $(-18.427\pm0.003)\%$ . The highest 5-HMF yield of C4 corn straw was 11.04% at 60 minutes, and the carbon isotope ratio decreased from  $(-15.727\pm0.012)\%$  to  $(-18.771\pm0.017)\%$ . 3 The formation of the end product EL also showed the characteristics of carbon isotope fractionation, which was in accordance with the Rayleigh fractionation model, and the change of carbon isotope ratio can reflect the reaction process. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> catalysis is more beneficial to increase the 5-HMF yield of C3 and C4 plant raw materials and intensify the carbon isotope fractionation, especially for wood fiber raw materials with complex structure. AlCl<sub>3</sub> catalysis is more suitable for the conversion of polysaccharides such as starch.

Key words: carbon stable isotope fractionation; 5-hydroxymethylfurfural; hydrothermal liquefaction

水热液化是一种以水作为溶剂和反应介质在 150~400 ℃以及 0.5~25 MPa 之间将生物质转换成高附 加值小分子化合物的化学转化方法,具有成本低、溶剂绿色环保、反应温度低、转化效率高等优点<sup>[1]</sup>。然 而,生物质水热液化反应的机理复杂,反应过程受多种因素影响,这对于优化反应条件、提高液化油品质 和产率提出了挑战。

目前,已有学者<sup>[2]</sup>研究了不同类型的生物质原料以硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)作为催化剂的水热液化反应制备 5-羟 甲基糠醛(5-HMF)过程中的碳稳定同位素分馏特征,以及不同原料的碳稳定同位素比值差异对 5-HMF 产 率的影响。研究结果表明,不同原料在液化过程中生成 5-HMF 的反应速率存在差异,C3 植物生成 5-HMF 的最大产率所需时间比 C4 植物少。此外,8 种原料生成的 5-HMF 的<sup>13</sup>C 同位素在反应时间 0~60 min 内 发生了显著的富集,富集程度为淀粉>纤维素>木质纤维原料。结构简单的淀粉和纤维素生成 5-HMF 的 反应速率较快,而木质纤维原料的液化反应速率较慢。不同碳稳定同位素比值的原料通过水热液化生成 5-HMF 的反应速率存在差异,碳稳定同位素比值越大,则反应过程的碳稳定同位素富集因子越大,即富集 程度越大。上述研究通过比较不同碳稳定同位素比值原料在水热液化制备 5-HMF 过程中的差异,研究了 原料类型对产率和碳稳定同位素分馏的影响,但研究中仅使用了 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为催化剂。然而催化剂在水热 液化反应中具有重要的作用,不同类型的催化剂可能会影响碳稳定同位素分馏特征、产物产率和反应速 率,因此有必要系统研究不同类型催化剂对反应的影响。

本研究旨在探讨以 C3 植物源原料(杨木、木薯淀粉)和 C4 植物源原料(玉米秸秆、玉米淀粉)为对 象,通过水热液化反应生成 5-HMF 到末端产物乙酰丙酸乙酯(EL)的过程中碳稳定同位素分馏机制。研 究中选择 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和氯化铝(AlCl<sub>3</sub>)作为催化剂,分析不同类型催化剂对产物产率和碳稳定同位素分馏机 制的影响。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器与材料

旋转蒸发仪(RE-6000A,上海亚荣生化仪器厂);反应釜(50 mL,上海岩征实验仪器有限公司);稳定同位素比值质谱仪(DELTA V Advantage,赛默飞世尔科技公司);气相色谱仪(TRACE GC Ultra,赛默飞世尔科技公司);XS204 天平;气相色谱三重四级杆质谱联用仪(GC-QQQ-MS, TQ8040,岛津公司);气相色谱四级杆飞行时间质谱联用仪(GC-Q-TOF MS, 7890-7200B,安捷伦公司)。

碳稳定同位素标准物质: C3 乙醇, 碳稳定同位素比值为(-27.53±0.3)%; C4 乙醇, 碳稳定同位素比 值为(-10.98±0.3)%。杨木粉(C3 植物源)与玉米秸秆粉(C4 植物源), 过 178 µm 筛, 在 105 ℃干燥 6 h; 玉米淀粉(C4 植物源淀粉)与木薯淀粉(C3 植物源淀粉); 无水乙醇(分析纯, 上海昆山金城试剂有限公司); 丙酮(色谱纯, 山东禹王实业有限公司); 98%的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(分析纯, 南京化学试剂有限公司); 无水 AlCl<sub>3</sub> (99%, 上海麦克林生化科技公司); 5-HMF(97%, 标准品 H810986, 上海麦克林生化科技公司)。

#### 1.2 样品制备

将2g木质纤维生物质原料放入反应釜中,按固液比1:15(g:mL)加入蒸馏水和无水乙醇混合溶剂 (体积比为1:1),加入原料质量50%的3 mol/L 催化剂。实验反应时间从加热至170℃后开始记录,反应 完毕后冷却到室温,过滤,将滤液在50℃下旋蒸除水。

#### 1.3 液化产物 5-HMF 的定性及定量分析

用 GC-Q-TOF MS 对液化后液相产物中的 5-HMF 准确定性并确定出峰时间,每个样品连续进样 3 次。同时在 GC-QQQ-MS 上利用外标法对 5-HMF 进行定量分析,称取 5-HMF 标准品 1 g,加无水乙醇溶解配制成浓度为 10 g/L 的溶液。5-HMF 标准品相对分子量为 126.11,溶剂为乙醇,保留时间为 11.36 min,主要碎片离子 m/z为 69、97、126<sup>[3]</sup>。取对照品溶液,加乙醇稀释成一系列浓度为 0.2 g/L、0.4 g/L、0.6 g/L、0.8 g/L 的对照品,根据目标物的保留时间和特征离子,采用 Q3SCAN 模式对特征离子进行扫描,以确定离子的峰面积(Y)对浓度(X)进行线性回归,求得线性回归方程<sup>[4]</sup>。GC-QQQ-MS 的色谱条件<sup>[5]</sup>为:采用 Rtx-5M5 色谱柱(长×直径×填料粒径:30 m×0.25 mm×0.25 µm),进样量为 1 µL,分流比为 10:1,载气为高纯氦气,流速为 1.4 mL/min,进样口温度为 300 ℃。柱箱温度在 50 ℃保持 3 min,以 10 ℃/min 升至 260 ℃,保持 10 min。GC-Q-TOF MS 的色谱条件<sup>[6]</sup>为:采用 HP-5MS 色谱柱(长×直径×填料粒径:30 m×0.25 µm),进样量为 0.2 µL,分流比为 100:1,载气为高纯氦气,载气流速为 175.42 mL/min,进样口温度为 300 ℃。柱箱温度在 50 ℃保持 3 min,从 10 ℃/min 升至 280 ℃,保持 15 min。

配制 C3 乙醇、C4 乙醇标准溶液:分别称取 8 mg 的 2 种乙醇标准品,用丙酮溶解并定容至 10 mL 容量瓶中,在 0~4 ℃保存备用。乙醇标准样品至少分析 5 个平行样品,保证标准偏差为±0.3 ‰。

配制液化样品待测溶液:称取 12 mg标准样品,用乙醇定容在 10 mL 容量瓶中,在 0~4 ℃保存备用。采用 HP-5MS 色谱柱(长×直径×填料粒径:60 m×0.25 mm×0.25  $\mu$ m),载气为高纯氦气,流速为 1.5 mL/min。进样口温度为 250 ℃,氧化炉温度设定为 1 000 ℃,不分流进样,进样量为 0.5  $\mu$ L。气相升温程序为:在 50 ℃保持 2 min,以 5 ℃/min 升至 260 ℃,保持 10 min。每 8~10 个样品间隔测定 1 次乙醇标准样品,以检查仪器的准确性。所有液化样品至少分析 3 个平行样品,保证标准偏差为±0.3 ‰。

## 1.5 同位素富集因子ε计算

同位素富集因子 ε 用来表征反应过程中稳定同位素的分馏程度。在稳定同位素分馏研究中,利用式(1) 瑞利方程以及式(2)某元素 A 的动力学同位素效应来计算 ε,不确定度为 95%置信区间的统计误差。

$$\ln \frac{\delta_t + 1}{\delta_0 + 1} = \varepsilon \times \ln f \tag{1}$$

$$\ln \frac{\delta_{\iota} + \frac{n}{x} (\delta_{\iota} - \delta_{0}) + 1}{\delta_{0} + 1} = \varepsilon \times \ln \frac{C_{\iota}}{C_{0}}$$
(2)

其中: $\delta_t$ 为液化反应时间在t min 时的 5-HMF 碳稳定同位素比值; $\delta_0$ 为液化反应时间在 0 min 时的 5-HMF 碳稳定同位素比值;f为反应时间在t min 时 5-HMF 的浓度  $C_t$ 与初始反应浓度  $C_0$ 的比值;n为 某元素 A 总反应的点位数;x为某元素 A 参与反应的点位数。

# 2 结果与讨论

## 2.1 不同催化体系下产物的 5-HMF 产率及碳稳定同位素比值差异分析

通过对不同催化剂反应所得的产率曲线(图1、图2)进行分析,可知在H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和AlCl<sub>3</sub>2种催化体系下 产物产率及碳稳定同位素比值表现出显著的差异。

如图 1 所示,在 AlCla 催化条件下,C3 木薯淀粉在 18 min 时的 5-HMF 产率达到最高值 23.36%, 碳稳定同位素比值从(-28.694±0.031)%降低至(-30.370±0.007)%,表明碳轻同位素<sup>12</sup>C富集。随 后 5-HMF 开始降解,碳重同位素富集至(-27.030±0.033)‰。该分馏特征体现了 5-HMF 生成和降解 的反应进程:在反应初期,碳轻同位素<sup>12</sup>C优先参与反应生成 5-HMF,具体表现为在反应初期中间产物 5-HMF 中的<sup>12</sup>C 呈现明显富集趋势,碳稳定同位素比值持续降低:在反应中期,中间产物 5-HMF 降解 速率开始大于生成速率,产率与碳稳定同位素分馏特征曲线表现为产率持续下降,与之对应的碳稳定同 位素分馏特征为中间产物 5-HMF 中<sup>12</sup>C 开始分馏并逐渐贫化, 而<sup>13</sup>C 则呈现明显富集趋势, 碳稳定同位 素比值持续升高:反应后期在45 min 到达,此时反应达到平衡状态,产物中碳稳定同位素比值变化趋于 稳定, 在分馏特征曲线中表现为碳稳定同位素分馏速率降低, 斜率变化逐渐平缓, 碳稳定同位素比值变 化较小。该分馏特征体现了反应到达后期,末端产物 EL 的生成和积累过程。C3 杨木随反应时间的增加 5-HMF 产率持续上升,在 60 min 时达到 9.80%,碳轻同位素持续富集,在 60 min 时达到(-27.031± 0.035)‰。对于结构复杂的木质纤维生物质原料,5-HMF的生成是一个相对缓慢的过程,反应主要处于 反应物在酸性环境中水解为小分子糖类化合物并逐步脱水生成 5-HMF 的阶段,碳轻同位素12C 不断参与 反应生成 5-HMF,因此碳稳定同位素比值表现为持续降低。C4 玉米淀粉在 18 min 时 5-HMF 产率达到最 高值 23.46%, 之后逐渐下降至 8.55%, 碳稳定同位素比值从(-18.151±0.022)%降低至(-18.771± 0.017)‰,随后逐渐增加至(-16.210±0.009)‰。C4 玉米秸秆随反应时间的增加 5-HMF 产率持续上升, 在 60 min 时达到 9.20%, 碳轻同位素持续富集, 在 60 min 时达到(-17.670±0.006)‰。2 种 C4 原料的 碳稳定同位素分馏特征趋势基本与 C3 原料一致,不同之处在于 C3、C4 原料的碳稳定同位素的比值不同,



因此在后续反应生成的产物中也表现出了碳稳定同位素比值的差异,对比图1中曲线的不同能够得知反应 物碳稳定同位素比值的差异对产物产率、碳稳定同位素分馏以及曲线斜率有一定影响。

图 1 AICl<sub>3</sub> 催化体系下 5-HMF 产率与碳稳定同位素比值变化

如图 2 所示,在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 催化条件下,C3 木薯淀粉在 18 min 时的 5-HMF 产率达到最高值 33.11%,碳 稳定同位素比值从(-29.837±0.013)‰降低至(-32.065±0.013)‰。随后 5-HMF 开始降解,碳重同位 素富集至(-27.566±0.013)‰。C3 杨木生成的 5-HMF 产率从 5.04%逐渐增加,在 60 min 时达到最高值 12.93%,碳稳定同位素比值从(-24.940±0.033)‰降低至(-28.370±0.029)‰。C4 玉米淀粉在 18 min 时的 5-HMF 产率达到最高值 30.07%,之后逐渐下降至 13.01%,碳稳定同位素比值从(-17.223± 0.023)‰降低至(-18.427±0.003)‰,随后逐渐增加至(-17.042±0.013)‰。C4 玉米秸秆的 5-HMF 产 率从 2.03%逐渐增加,在 60 min 时达到最高值 11.04%,碳稳定同位素比值从(-15.727±0.012)‰降 低至(-18.771±0.017)‰。对比图 1、图 2,在碳稳定同位素分馏趋势及产率变化趋势大致相同的情况 下,2 种淀粉原料在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 催化体系下的 5-HMF 最高产率均高于 AlCl<sub>3</sub> 催化体系。C3 杨木和 C4 玉米 秸秆在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 催化体系下的产率增长趋势也明显高于 AlCl<sub>3</sub> 催化体系。在 2 种催化体系下,碳稳定同位 素比值的变化趋势均表明了碳轻同位素在 5-HMF 生成过程中先于碳重同位素出现分馏现象,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 催 化体系下的碳稳定同位素比值变化幅度更大,表明 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 催化下的碳稳定同位素分馏现象更为显著。

实验结果表明:淀粉类原料的 5-HMF 产率普遍高于木质纤维原料,且反应速率更快;H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为催 化剂对淀粉类和木质纤维原料生成 5-HMF 的催化效率更高,产率更大;H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 催化下碳稳定同位素分馏 现象更显著,表明催化剂类型影响碳稳定同位素的分馏特征,体现了反应进程。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 是一种强的布朗斯 特酸(Brønsted acid)<sup>[7]</sup>,在水热条件下能够电离出大量的氢离子(H<sup>+</sup>)。H<sup>+</sup>可以与木质纤维中的糖苷键发 生水解反应,促进纤维素降解生成葡萄糖、木糖等单糖。H<sup>+</sup>还能催化单糖脱水生成 5-HMF、糠醛等小分 子化合物。而 AlCl<sub>3</sub> 是一种路易斯酸(Lewis acid)<sup>[8]</sup>,在水热条件下通过与反应物形成配位化合物并接受电 子对。AlCl<sub>3</sub> 可以与木质纤维中的羟基(-OH)配位,削弱糖苷键和醚键的强度,促进反应物的降解。同时, AlCl<sub>3</sub> 还能与水分子配位,生成 H<sup>+</sup>和 Al(OH)<sup>+</sup><sub>n</sub> 复合物,起到类似布朗斯特酸的作用<sup>[9]</sup>。结合实验结果, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 更适用于催化水解具有复杂聚合物结构和大量糖苷键结构的木质纤维生物质原料,能够提供大量 的 H<sup>+</sup>,有效促进糖苷键的水解断裂,同时对中间产物也具有催化降解的作用。而 AlCl<sub>3</sub> 适用于催化结构相 对简单,不需要经过复杂水解过程的多糖类化合物生成 5-HMF,且 AlCl<sub>3</sub> 与糖分子形成的配位复合物能够 稳定中间产物,抑制副反应(如聚合、缩合等)的发生。AlCl<sub>3</sub> 的路易斯酸性相对温和,在催化多糖类化合物 时能够获得较高的 5-HMF 产率和选择性。





因此,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>适用于催化水解结构复杂的木质纤维生物质,主要因为其强布朗斯特酸性能够有效促进 木质纤维的解聚和糖苷键的断裂;而AlCl<sub>3</sub>适用于催化多糖类化合物生成5-HMF,主要因为其路易斯酸性 与糖分子配位,活化羰基,促进脱水反应并抑制副反应的发生。在实际应用中,可根据原料的特性选择合 适的催化剂,以获得最佳的5-HMF产率和选择性。

## 2.2 中间产物 5-HMF 及末端产物 EL 的碳稳定同位素分馏特征

利用同位素比值质谱对反应过程中生成的 2 种关键化合物 5-HMF 和 EL 的碳稳定同位素比值进行测定。图 3、图 4 分别展示了 C3、C4 原料在 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 AlCl<sub>3</sub> 催化反应下的碳稳定同位素比值随反应时间的

变化情况。5-HMF 和 EL 在 0~60 min 内均发生了显著的碳稳定同位素分馏现象。淀粉类原料生成中间产物 5-HMF 的碳稳定同位素比值从反应初始阶段至反应后期呈现先减小后增加的趋势,末端产物 EL 的碳稳定同位素比值则表现为随反应时间逐步递减的趋势。由于原子质量的差异,碳轻同位素<sup>12</sup>C 相较于碳重同位素<sup>13</sup>C 在化学反应中形成或断裂化学键所需的能量较低,因此更易参与反应<sup>[10]</sup>。随着反应时间的增加,动力学同位素效应将导致 5-HMF 中碳重同位素逐渐富集,而 EL 中则表现出碳轻同位素的富集现象,这种显著的碳稳定同位素富集现象为反应的进行提供了直接的证据<sup>[11-12]</sup>。

在某一时间段内,碳稳定同位素的分馏趋势可以作为表示产物产率变化的特征值<sup>[13-14]</sup>。如图 3 所示, 淀粉类原料在 15 min 时,5-HMF 的碳稳定同位素比值达到较小值,这表明 5-HMF 产率达到最高值。在反 应开始的 20 min 内,碳轻同位素的显著富集表明 5-HMF 在这一时间段内快速生成。同时,AlCl<sub>3</sub>提供的 H<sup>+</sup>浓度降低,导致反应速率减缓,相同时间内碳键断裂次数减少,从而造成碳稳定同位素分馏趋势较为平 缓,分馏特征不明显。相比之下,如图 4 所示,木质纤维原料在较高 pH 值环境下使用 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为催化剂 能够获得更高产率的 5-HMF,反应体系内稳定的 H<sup>+</sup>浓度使反应速率更加稳定,因此 5-HMF 碳稳定同位 素分馏特征表现出较为显著的富集趋势。



图 3 AICl, 催化反应下 5-HMF 和 EL 的碳稳定同位素分馏特征



图 4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 催化反应下 5-HMF 和 EL 的碳稳定同位素分馏特征

## 2.3 碳稳定同位素富集因子及表观动力学比较

采用瑞利方程对 5-HMF、EL 在水热液化过程中的转化效率及其碳稳定同位素组成进行讨论(表 1、 表 2),以便探究 C3、C4 生物质原料在液化过程中产物的碳稳定同位素富集程度<sup>[15]</sup>。通过线性回归评估了 相关系数  $R^2$  与 1 的接近程度,以此判断同位素分馏过程遵循瑞利分馏模型的程度<sup>[16]</sup>。富集因子  $\epsilon$  和富集 系数  $\epsilon_n$  是表征水热液化过程中碳稳定同位素分馏特征的重要指标<sup>[17]</sup>。 $\epsilon$  越大,表示轻同位素在产物中富集 程度越高,反应速率越快;  $\epsilon_n$  则进一步考虑了反应点位数对分馏效应的影响。通过计算和比较不同原料、 产物、催化剂体系下的  $\epsilon$  和  $\epsilon_n$ ,可以揭示它们在反应过程中的差异,为优化反应条件、提高目标产物选择 性提供理论依据。同时,根据瑞利方程计算出反应过程中碳稳定同位素的富集因子  $\epsilon$ 。当  $\epsilon > 0$  时,表明正 的动力学同位素效应占主导地位,体现了降解反应的优势;而  $\epsilon < 0$  时,则表示负的动力学同位素效应更为 显著,说明生成反应处于主导地位<sup>[18]</sup>。值得注意的是,作为一种中间产物,5-HMF 在水热液化过程中既可 以是生成物也可以是反应物。在分析淀粉和木质纤维生物质液化过程中 5-HMF 浓度的变化规律时,发现 其浓度先升后降,因此在进行线性回归分析时将 5-HMF 作为生成物进行分析。依据瑞利方程的特性<sup>[19]</sup>, 采用强制曲线通过原点的方式对  $\epsilon$  进行了校正。

表 1	产物	5-HMF	碳稳定	同位素	<b>憲瑞利</b> 分	う馏	参	数
-----	----	-------	-----	-----	--------------	----	---	---

原料	相关系数 R <sup>2</sup>	富集因子 ε/‰	反应速率 $v/(g \cdot L^{-1} \cdot min^{-1})$
C4 玉米淀粉	0.973 0	$0.27 \pm 0.013$	$0.143 \pm 0.018$
C3 木薯淀粉	0.987 4	0.24 $\pm$ 0.009	$0.292 \pm 0.012$
C3 杨木	0.986 4	$0.09 \pm 0.017$	0.142±0.010
C4 玉米秸秆	0.983 1	$0.05 \pm 0.008$	$0.115 \pm 0.017$

表 2 产物 EL 碳稳定同位素瑞利分馏参数

原料	相关系数 R <sup>2</sup>	富集因子 ε/‰	反应速率 $v/(g \cdot L^{-1} \cdot min^{-1})$
C4 玉米淀粉	0.990 3	$0.31 \pm 0.005$	$0.287 \pm 0.008$
C3木薯淀粉	0.978 4	$0.28 \pm 0.011$	$0.339 \pm 0.018$
C3 杨木	0.963 4	$0.14 \pm 0.019$	$0.252 \pm 0.007$
C4 玉米秸秆	0.977 1	$0.11 \pm 0.006$	$0.203 \pm 0.014$

采用瑞利方程获得的 ε 仅代表重同位素在反应物中富集的平均趋势,而并非单个反应点位的分馏趋势<sup>[20]</sup>。所以在瑞利方程基础上可对 ε 进一步计算 ε<sub>n</sub>,结果如表 3 所示。

表 3 产物 EL 碳稳定同位素富集系数

原料	富集系数 ε <sub>ւթ</sub> /‰	原料	富集系数 ε <sub>ւր</sub> /‰
C4 玉米淀粉	$0.465 \pm 0.005$	C3 杨木	$0.210 \pm 0.019$
C3木薯淀粉	0.420±0.011	C4 玉米秸秆	$0.070 \pm 0.006$

通过计算瑞利方程中的 ε,定量描述了产物生成过程中碳稳定同位素的分馏特征<sup>[21-23]</sup>。结果表明:实验采用原料生成 5-HMF 和 EL 的过程都符合瑞利分馏模型,但不同原料和产物之间的ε存在差异。这些差异体现了原料在反应生成产物过程中的行为不同。例如,淀粉类原料生成 5-HMF 和 EL 的ε 普遍高于木质纤维原料,说明前者的反应速率更快,轻同位素富集程度更高。分析中间产物 5-HMF 和终端产物 EL 在反应过程中碳稳定同位素组成的变化,发现两者虽然都符合瑞利分馏模型,但在轻、重同位素富集趋势上有所不同。碳轻、重同位素在反应物、中间产物和最终产物之间的不断分配和富集,形成了复杂而有规律的同位素分馏特征。

在水热液化过程中,5-HMF 是一种重要的中间产物,它既可以由淀粉、纤维素等原料经脱水反应生成,也可以进一步转化为 EL 等终端产物。由 2.1 节中的数据可知,5-HMF 的生成和转化过程都伴随着显著的碳稳定同位素动态分馏效应。例如,在 5-HMF 的生成阶段,碳轻同位素<sup>12</sup>C 优先参与反应,导致在反应初期产物中<sup>12</sup>C 富集。以 C4 玉米淀粉为例,在 AlCl<sub>3</sub> 催化下,5-HMF 的碳稳定同位素比值从反应初始的 (-18.151±0.022)‰降低至 18 min 时的(-18.771±0.017)‰(图 1a),表明<sup>12</sup>C 在产物中不断富集。这是因为<sup>12</sup>C 参与形成 C-C 键和 C-O 键的能垒较低,反应速率更快。随着反应的进行,5-HMF 进一步转化为 EL 等产物。在这一过程中,5-HMF 分子中的<sup>12</sup>C 逐渐分馏,导致残留的 5-HMF 逐渐富集<sup>13</sup>C。5-HMF 的碳稳定同位素比值从 18 min 的(-18.771±0.017)‰上升至 60 min 的(-16.210±0.009)‰(图 1a),反 映了碳重同位素逐步富集的趋势。此时,生成的 EL 产物则表现出明显的<sup>12</sup>C 富集特征(碳稳定同位素比值 持续降低,图 3b)。通过对比不同反应时间下 5-HMF 和 EL 的碳稳定同位素比值,可以清晰地看出碳稳定同位素在这 2 个关键产物之间的动态分馏过程。图 5 和图 6 分别展示了淀粉类原料和木质纤维生物质在生成 5-HMF 和 EL 过程中的瑞利分馏特征模型曲线,该曲线图是通过将实验中测得的不同时间点的产物浓度比(C<sub>t</sub>/C<sub>max</sub>)与其对应的碳稳定同位素比值进行关联分析所得。瑞利分馏模型分析方法能够有效揭示反应过程中碳稳定同位素的分馏机制和动力学特征,拟合结果也证实了这一规律的普适性<sup>[24]</sup>。



图 5 淀粉和木质纤维生物质生成 5-HMF 的瑞利分馏特征模型曲线



图 6 淀粉和木质纤维生物质生成 EL 的瑞利分馏特征模型曲线

不同催化剂和原料体系下 5-HMF 的碳稳定同位素组成变化趋势虽然相似,但在富集因子 ε 和反应速 率上存在差异。例如,由表1可知,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 催化下 C3 木薯淀粉生成 5-HMF 的 ε 值低于 C4 玉米淀粉,但 前者的反应速率却高于后者,这表明原料结构和催化剂性质等因素影响了 5-HMF 生成过程中的碳稳定同 位素分馏效应。

# 3 结论

催化剂类型对 5-HMF、EL 产率和碳稳定同位素分馏产生影响,H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为催化剂对木质纤维原料生成 5-HMF 的催化效率更高,产率更大;AlCl<sub>3</sub> 更适用于多糖类化合物(如淀粉等原料)生成 5-HMF 的反应。2 种催化体系下碳轻同位素<sup>12</sup>C在 5-HMF 生成过程中均先于碳重同位素<sup>13</sup>C 出现分馏现象。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 催化下碳稳定同位素分馏现象更显著,且催化剂类型影响碳稳定同位素分馏特征并能够体现反应进程。5-HMF 作为中间产物,其生成和转化过程都伴随着显著的碳稳定同位素动态分馏效应。在 5-HMF 的生成阶段,碳轻同位素<sup>12</sup>C 优先参与反应,导致在反应初期产物中<sup>12</sup>C 富集。同时,瑞利分馏模型能够描述 5-HMF 和 EL 生成过程中碳稳定同位素组成的变化规律,原料结构和催化剂性质等因素也会对 5-HMF 生成过程中的碳稳定同位素分馏效应产生影响。

本研究系统地比较了 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 AlCl<sub>3</sub> 2 种催化剂对不同类型生物质原料在水热液化过程中碳稳定同 位素分馏机制的影响,解释了催化剂类型和原料性质对碳稳定同位素分馏和产物生成的作用机制以及不同 原料、产物、催化剂体系在水热液化反应过程中碳稳定同位素分馏的差异,为优化反应条件、提高目标产 物选择性以及探究反应机理提供了新的视角和理论依据。

### 参考文献:

- [1] YANG L X, NAZARI L, YUAN Z S, et al. Hydrothermal Liquefaction of Spent Coffee Grounds in Water Medium for Bio-Oil Production [J]. Biomass and Bioenergy, 2016, 86: 191-198.
- [2] 程琴, 沈娟章, 蔡燕燕, 等. 水热液化制备 5-羟甲基糠醛的碳稳定同位素分馏研究 [J]. 林产化学与工业, 2023, 43(1): 63-71.
- [3] WANG S R, DAI G X, YANG H P, et al. Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Mechanism: A State-of-the-Art Review [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2017, 62: 33-86.
- [4] MIYATA Y, SAGATA K, YAMAZAKI Y, et al. Mechanism of the Fe-Assisted Hydrothermal Liquefaction of Lignocellulosic Biomass [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(44): 14870-14877.
- [5] GUO K, CHENG Q, JIANG J C, et al. Qualitative Analysis of Liquid Products Generated from Lignocellulosic Biomass Using Post-Target and Nontarget Analysis Methods and Liquefaction Mechanism Research [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(30): 11099-11113.
- [6] HOOGHIEM J J D, GROMOV S, KIVI R, et al. Isotopic Source Signatures of Stratospheric CO Inferred from in Situ Vertical Profiles [J]. NPJ Climate and Atmospheric Science, 2025, 8(1): 110.
- [7] DAMIZIA M, BRACCIALE M P, MOUSAVI S, et al. Red Mud as Hydrogen Producer in Hydrothermal Liquefaction of Pinewood: Minimization of Process Wastes by Recycling the Water and Hydrochar Phases [J]. Renewable Energy, 2024, 232: 121139.
- [8] 申瑞霞,赵立欣,冯晶,等. 生物质水热液化产物特性与利用研究进展 [J]. 农业工程学报, 2020, 36(2): 266-274.
- [9] REN L, XU Y P, CHEN W J, et al. Production of Aromatic Hydrocarbons from Co-Hydropyrolysis of Biomass Components and HDPE with Application of Modified HZSM-5 Catalyst [J]. Chemistry & Biodiversity, 2024, 21(6): e202400150.
- [10] LINCKER M, LAGNEAU V, GUILLON S, et al. Identification of Chlorohydrocarbon Degradation Pathways in Aquitards Using Dual Element Compound-Specific Isotope Measurements in Aquifers [J]. Chemosphere, 2022, 303: 135131.

- [12] 毛巍,梁志伟,李伟,等.利用氮、氧稳定同位素识别水体硝酸盐污染源研究进展 [J].应用生态学报,2013,24(4): 1146-1152.
- [13] 李先国, 彭学伟, 张庆红. 单体同位素分析在有机污染物研究中的应用进展 [J]. 中国海洋大学学报(自然科学版), 2009, 39(6): 1251-1256.
- [14] 郭康, 沈娟章, 蒋剑春, 等. 碳-单体同位素分析(C-CSIA)技术用于葡萄糖液化机理研究 [J]. 质谱学报, 2020, 41(6): 604-613.
- [15] MUKHERJEE A, DUMONT M J, RAGHAVAN V. Review: Sustainable Production of Hydroxymethylfurfural and Levulinic Acid: Challenges and Opportunities [J]. Biomass and Bioenergy, 2015, 72: 143-183.
- [16] 李思亮, 刘丛强, 肖化云. 地表环境氮循环过程中微生物作用及同位素分馏研究综述 [J]. 地质地球化学, 2002, 30(4): 40-45.
- [17] JULIEN M, GILBERT A, YAMADA K, et al. Expanded Uncertainty Associated with Determination of Isotope Enrichment Factors: Comparison of Two Point Calculation and Rayleigh-Plot [J]. Talanta, 2018, 176: 367-373.
- [18] CAO Y, ZHANG C, TSANG D C W, et al. Hydrothermal Liquefaction of Lignin to Aromatic Chemicals: Impact of Lignin Structure [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(39): 16957-16969.
- [19] SUN D, LV Z W, RAO J, et al. Effects of Hydrothermal Pretreatment on the Dissolution and Structural Evolution of Hemicelluloses and Lignin: A Review [J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 281: 119050.
- [20] ZHUANG X Z, ZHAN H, SONG Y P, et al. Insights into the Evolution of Chemical Structures in Lignocellulose and Non-Lignocellulose Biowastes during Hydrothermal Carbonization (HTC) [J]. Fuel, 2019, 236: 960-974.
- [21] 王鑫宇,何新林,杨广,等. 基于氢氧同位素不同盐肥条件下棉田水分分布研究 [J]. 东北农业大学学报,2022, 53(12):65-71,90.
- [22] 郑艺伟, 江睿, 吕丽沛, 等. 华北土石山区侧柏水分利用效率及其对气候因子的响应 [J]. 河南农业大学学报, 2025, 59(1): 102-111.
- [23] ZENG K, STÜCKL A C, QIN J, et al. Iodoarene Mediated Efficient Aerobic Oxidation of Aldehydes for Carboxylic Acids [J]. Molecular Catalysis, 2023, 537: 112919.
- [24] PHAIBOONSILPA N, CHAMPREDA V, LAOSIRIPOJANA N. Comparative Study on Liquefaction Behaviors of Xylan Hemicellulose as Treated by Different Hydrothermal Methods [J]. Energy Reports, 2020, 6: 714-718.

### 责任编辑 柳剑