



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105189616 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

(21) 申请号 201480014556. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 03. 14

C08H 7/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08L 97/00(2006. 01)

61/802, 087 2013. 03. 15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/029284 2014. 03. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/144746 EN 2014. 09. 18

(71) 申请人 瑞恩麦特克斯股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 卢埃林·A·卡帕内玛

米哈伊尔·贝拉克辛

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 李平 郑霞

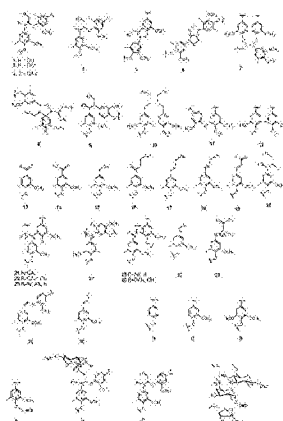
权利要求书2页 说明书45页 附图15页

(54) 发明名称

高纯度木质素、木质素组合物、以及高级结构木质素

(57) 摘要

披露了具有高纯度的木质素和木质素组合物。还披露了具有独特结构特征,包括比常规木质素少的结构降解的木质素。



1. 一种工业木质素,包含:
每 100 个芳香族单元,约 122 个单元或更少的甲氧基含量;以及
每 100 个芳香族单元,约 116 个单元或更多的含氧脂肪族含量。
2. 一种工业木质素,包含:
每 100 个芳香族单元,约 128 个单元或更少的甲氧基含量;以及
每 100 个芳香族单元,约 10 个单元到约 26 个单元的 β -O-4 含量。
3. 一种工业木质素,包含:
每 100 个芳香族单元,约 100 个单元到约 128 个单元的甲氧基含量;以及
每 100 个芳香族单元,约 10 个单元或更多的 β -O-4 含量。
4. 一种工业木质素,包含:
每 100 个芳香族单元,约 116 个单元或更多的含氧脂肪族含量;以及
每 100 个芳香族单元,约 68 个单元或更多的酚羟基含量。
5. 一种工业木质素,包含:
每 100 个芳香族单元,约 95 个单元到约 150 个单元的含氧脂肪族含量;以及
每 100 个芳香族单元,约 66 个单元或更少的酚羟基含量。
6. 如权利要求 1 到 5 中任一项所述的工业木质素,
其中该工业木质素衍生自硬木生物质。
7. 如权利要求 1 到 5 中任一项所述的工业木质素,
其中该工业木质素衍生自选自下组的生物质,该组由以下各项组成:软木生物质、一年生纤维、城市固体废料、农业残余物、工业废物、以及其任何组合。
8. 一种工业木质素,包含:
每 100 个芳香族单元,约 122 个单元或更少的甲氧基含量;以及
每 100 个芳香族单元,约 95 个单元或更多的含氧脂肪族含量;
其中该工业木质素衍生自硬木生物质。
9. 一种工业木质素,包含:
每 100 个芳香族单元,约 116 个单元或更少的甲氧基含量;以及
每 100 个芳香族单元,约 150 个单元或更少的含氧脂肪族含量;
其中该工业木质素衍生自硬木生物质。
10. 一种工业木质素,包含:
每 100 个芳香族单元,约 128 个单元或更少的甲氧基含量;以及
每 100 个芳香族单元,约 10 个单元或更多的 β -O-4 含量;
其中该工业木质素衍生自硬木生物质。
11. 一种工业木质素,包含:
每 100 个芳香族单元,约 120 个单元或更少的含氧脂肪族含量;以及
每 100 个芳香族单元,约 70 个单元或更少的酚羟基含量;
其中该工业木质素衍生自硬木生物质。
12. 一种工业木质素,具有包括图 4 中示出的交叉峰的 ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱。
13. 一种工业木质素,具有包括图 5 中示出的光谱的 ^{13}C NMR 光谱。
14. 如权利要求 1 到 5 和 8 到 13 中任一项所述的工业木质素,进一步包含:

约 30 或更大的缩合度。

15. 如权利要求 1 到 5 和 8 到 13 中任一项所述的工业木质素, 进一步包含: 约 1 或更大的丁香基与愈创木基比率。

16. 如权利要求 1 到 5 和 8 到 13 中任一项所述的工业木质素, 进一步包含: 约 1.5 或更小的丁香基与愈创木基比率。

17. 如权利要求 1 到 5 和 8 到 13 中任一项所述的工业木质素, 进一步包含: 每 100 个芳香族单元, 约 30 个单元或更多的酚羟基含量。

18. 如权利要求 1 到 5 和 8 到 13 中任一项所述的工业木质素, 进一步包含: 每 100 个芳香族单元, 约 70 个单元或更少的脂肪族羟基含量。

19. 如权利要求 1 到 5 和 8 到 13 中任一项所述的工业木质素, 进一步包含: 每 100 个芳香族单元, 约 5 或更多的总 COOR 含量。

20. 如权利要求 1 到 5 和 8 到 13 中任一项所述的工业木质素, 进一步包含: 每 100 个芳香族单元, 约 10 或更多的总羰基含量。

21. 一种工业木质素, 包含权利要求 1 到 20 中的至少两种的任何组合。

高纯度木质素、木质素组合物、以及高级结构木质素

相关申请的交叉引用

[0001] 本申请要求 2013 年 3 月 15 日提交的美国申请号 61/802,087 的权益,该申请的全部披露内容通过引用结合在此。

发明领域

[0002] 本发明总体上涉及具有高纯度的木质素和木质素组合物。本发明总体上还涉及具有独特结构特征,包括相比常规木质素较少结构降解的木质素。

发明背景

[0003] 天然木质素是地球上第二最丰富的天然聚合物。其是一种不规则异质聚合物。广泛认为木质素结构是三维的;然而,缺乏具体证据,这使得一些科学家怀疑该结构是否真正是三维的(拉尔夫(Ralph)等人(2004))。木质素是光学非活性的。木质素中的可重复(单体)单元是对羟苯基(H)、愈创木基(G)以及丁香基(S)类型的苯丙烷单元(或所谓的C9单元)(图1)。针叶木质素主要是G型。硬木木质素含有G单元和S单元二者。木本木质素中的H单元含量通常较低;然而,H单元含量可对非木本木质素(例如,衍生自一年生纤维的木质素)的结构有显著影响。此外,一年生纤维木质素含有显著量的肉桂酸和阿魏酸衍生物,这些衍生物主要通过C9单元的 γ 羟基的酯键附接到木质素(拉尔夫等人(2004),阿德勒(Adler)(1977),以及桧原(Sakakibara)(1991))。

[0004] 木质素C9单元含有不同的官能团。最常见的官能团是芳香族甲氧基和酚羟基、伯和仲脂肪族羟基、少量羰基(醛和酮类型的)以及羧基。单体C9木质素单元经由C-O-C和C-C键连接在一起以形成木质素的聚合结构。最丰富的木质素单元间键是 β -O-4类型的键(参见图1的结构1-4和7)。它们构成木质素中的单元间键的约50%(在软木中约45%,以及在硬木中最高达60%-65%)。其他常见的木质素单元间键是树脂醇(β - β)(结构6)、苯基香豆满(β -5)(结构5)、5-5(结构12)以及4-O-5(结构11)部分。它们的数目在不同木质素中变化,但典型地不超过总木质素部分的10%。其他木质素部分的数目通常小于5%。(阿德勒(1977),桧原(1991),巴拉克辛(Balakshin)等人(2008))

[0005] 木质素缩合度(“DC”)是一个重要的木质素特征,因为其通常与木质素反应性负相关。缩合木质素部分的定义不一定总清楚。最常见地,缩合木质素结构是经由芳环的2、5或6位置(在H单元中还经由C-3位置)连接到其他木质素单元的木质素部分。最常见的缩合结构是5-5'、 β -5和4-O-5'结构。因为丁香基芳环的C-5位置被甲氧基占据,并且因此它无法参与缩合,与软木木质素相比硬木木质素典型地较少缩合。

[0006] 根据本领域中的目前理解,典型地软木和软木浆中的大部分木质素连接(即,化学附接)到多糖,主要是半纤维素(拉沃可(Lawoko)等人(2005))。木材中的主要类型的木质素-碳水化合物(“LC”)键是苯基糖苷键(结构A)、酯(结构B)以及苄醚(结构C)(参见图1)(越岛(Koshijima)等人(2003),赫尔姆(Helm)(2000),以及巴拉克辛等人(2007))。稳定LC键的出现是防止在生物炼制方法中选择性分离木材组分的主要原因之一。

[0007] 由于木质纤维素生物质处理的结果获得了工业木质素。由于在生物质处理期间发生的多种反应的组合的结果,工业木质素与在自然界中发现的呈其天然、自然形式的木质素(所谓的“天然木质素”)显著不同。这些反应可包括催化生物质水解、萃取的木质素片段的缩合、消除天然木质素官能团、形成新官能团、以及其他。工业木质素与天然木质素相比明显地更异质(在化学结构和分子质量方面)。工业木质素具有典型地以相当少量存在的各种各样的结构部分(巴拉克辛等人(2003),和莉迪亚(Liitia)等人(2003))。

[0008] 在化学结构方面,天然木质素在生物质处理期间经历显著降解和/或改性。木质素降解主要经由使得酚羟基量增加和木质素分子质量减少的 β -O-4键的裂解而发生(尽管对于不同方法,机制典型地是不同的)。木质素降解还导致脂肪族羟基、含氧脂肪族部分的量以及羧基和饱和脂肪族结构的形成减少。相比于木质素降解,在某些程度上典型地发生一些逆反应,如木质素再聚合和/或再缩合。这些逆反应典型地引起木质素分子质量的增加,以及其反应性的降低。这些变化对于大部分工业木质素是常见的,尽管转换程度可取决于方法条件(温度、时间、pH、以及其他)、原料来源、以及原料特性显著变化。

[0009] 每种方法典型地提供了具有一些特定化学特征的木质素。首先,在酸性和碱性介质中反应机制可以是相当不同的。在碱性条件下 β -O-4键的裂解经由一种醌-甲基化物中间体发生并且使得形成松柏醇类型部分作为初级反应产物(图2)。然而,它们不在木质素中累积,而是经历形成不同(芳基-)脂肪族酸的其他次级重排反应。天然木质素中的 β -5和 β -1类型的键典型地无法在方法期间裂解但转化为芪型结构(结构30,图1)。后者是稳定的并且在碱木质素中累积。此外,大量乙烯基醚结构(结构29,图1和2)在烧碱法制浆期间形成并且在木质素中累积,这与硫酸盐木质素相反。由于反应机制差异的结果,碱木质素与硫酸盐木质素之间的另一个结构差异是在碱木质素中存在芳基-甘油型结构(结构20,图1)。另一方面,木质素经历脱甲基反应,引起在硫酸盐法制浆期间(但不在烧碱法制浆期间)形成邻醌结构。此外,硫酸盐木质素典型地含有少许百分比的有机键合硫,很可能呈硫醇化化合物的形式(巴拉克辛等人(2003),吉勒史泰德(Gellerstedt)(1996),马顿(Marton)(1971),以及盖雷(Geirer)(1980))。硫酸盐木质素和碱木质素与对应天然木质素相比具有显著更高的缩合度。然而,这典型地是原始天然木质素的缩合部分累积,而非在制浆期间的广泛缩合反应的结果(巴拉克辛等人(2003))。硫酸盐木质素和碱木质素典型地含有少许百分比的碳水化合物和灰分杂质。这些污染物的量还取决于原料来源,并且污染物的量典型地在一年生纤维木质素中比在木本木质素中显著更高。

[0010] 存在可以来源于潜在酸基生物炼制方法的各种各样的木质素(格拉瑟(Glasser)等人(1983))。酸基方法可通过添加矿物或有机酸(从催化量,直到使用有机酸作为反应介质的任何地方)或无酸添加(例如自动水解)进行,其中由于木质纤维素生物质中所含有的乙酰基的裂解产生有机酸。自动水解也可由于酸性反应产物的形成而发生。衍生自潜在生物炼制方法的工业木质素与硫酸盐木质素相比研究得少得多。

[0011] 在酸性条件下木质素降解的主要路径是 β -O-4键的酸性水解(图3)。这个反应的主要产物是所谓的希伯特酮(Hibbert's ketone)(沃利斯(Wallis)(1971))。与碱木质素相比,木质素中这些部分的累积产生相对高含量的羰基和对应的饱和脂肪族结构(柏林(Berlin)等人(2006))。尽管在酸性条件下木质素的降解典型地经由乙烯基醚中间体发生,这些乙烯基醚中间体典型地不在木质素中累积,因为乙烯基醚结构典型地在酸性介质

中是非常不稳定的。在酸性条件下获得的木质素中观察到显著量的烯烃部分,但它们的性质与硫酸盐木质素和碱木质素的烯烃结构不同。它们的精确结构仍未被很好地理解(柏林等人(2006))。

[0012] 此外,在酸性条件下发生的木质素缩合典型地比在碱性方法中发生的那些更显著。相比于主要在芳环的 C-5 位置处发生的碱性缩合,酸性木质素缩合主要经由芳环的 2,6 位置发生(格拉瑟等人(1983))。木质素缩合度典型地取决于反应介质的酸度(pH 和使用的溶剂)和方法苛刻度(severity)(温度、时间、压力)。作为一个极端实例,已知的大部分改性工业木质素是在俄罗斯产生的在 170°C 到 190°C 下持续 2h 到 3h 用 1% H_2SO_4 获得的工业酸水解木质素。由于在方法期间的强缩合/聚合反应,这种改性工业木质素在极性有机溶剂和 NaOH 溶液中是高度不可溶的。它还具有相对高含量的酚羟基和烯烃结构。此外,改性工业木质素含有 10% 到 30% 的残余碳水化合物和最高达 20% 的亲脂性萃取物(丘达科夫(Chudakov)(1983))。相比之下,在非常高的反应温度(大于 2200°C)但短反应时间(少于 1min)下获得的酸水解木质素的显著部分(70% 到 90%)可溶于 50% 二噁烷在 1N NaOH 的溶液中。这些可溶木质素中的碳水化合物含量显著较低处于 2% 到 4%(格拉瑟等人(1983),和罗拉(Lora)等人(2002))。在 β -O-4 键裂解方面蒸汽闪爆木质素也相当降解,但典型地比酸水解木质素缩合少得多(格拉瑟等人(1983),罗伯特(Robert)等人(1988),以及李(Li)等人(2009))。除通过不同方法获得的木质素的结构差异(“方法间”差异)以外,在相同类型的方法木质素内获得的木质素之间还典型地存在一些结构不同(“方法内”差异)。例如,方法内差异中的更重要因素之一是原料来源。这直接典型地影响结构特征,如 S、G、以及 H 单元之间的比率,以及缩合度。已经示出不同硬木木质素可在硫酸盐法制浆期间不同降解,其典型地产生不同的羟基和羧基含量,以及不同的 β -O-4、 β - β 、以及 β -5 键(卡帕内马(Capanema)等人(2005))。

[0013] 具有独特结构的木质素还具有独特特性,并且这些结构上独特的木质素在许多不同领域和应用(包括,例如,粘合剂和塑料)中具有用途。因此,本领域中仍存在对具有独特结构和特性的高纯度木质素和木质素组合物的需要。本申请是针对这些、以及其他重要需要。

附图简要说明

[0014] 被包括在内以提供本发明的进一步理解并且结合在本说明书中以及构成本说明书的一部分的附图说明了本发明的方面并且与说明书一起用来解释本发明的原理。在附图中:

[0015] 图 1 说明不同类型的木质素的结构部分。

[0016] 图 2 说明在碱法制浆期间发生的主要木质素反应。

[0017] 图 3 说明在酸解条件下在木质素降解期间发生的主要反应。在 β -O-4 键处木质素的裂解是主要反应并且使得形成自由酚部分和希伯特酮。

[0018] 图 4 说明用二噁烷萃取的本发明木质素的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱。

[0019] 图 5 说明用碱性溶液萃取的本发明木质素的定量 ^{13}C NMR 光谱。

[0020] 图 6 说明使用不同萃取溶剂的木质素萃取率。

[0021] 图 7 说明本发明的木质素的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱的芳香族和烯烃区域,如实施例 7 中所描述。

[0022] 图 8 说明对比木质素的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱的芳香族和烯烃区域,如实例 7 中所描述。

[0023] 图 9 说明对比木质素的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱的芳香族和烯烃区域,如实例 7 中所描述。

[0024] 图 10 说明本发明的木质素的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱的含氧脂肪族区域,如实例 7 中所描述。

[0025] 图 11 说明对比木质素的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱的含氧脂肪族区域,如实例 7 中所描述。

[0026] 图 12 说明对比木质素的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱的含氧脂肪族区域,如实例 7 中所描述。

[0027] 图 13 说明本发明的木质素的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱的饱和脂肪族区域,如实例 7 中所描述。

[0028] 图 14 说明对比木质素的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱的饱和脂肪族区域,如实例 7 中所描述。

[0029] 图 15 说明对比木质素的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱的饱和脂肪族区域,如实例 7 中所描述。

[0030] 图 16 说明本发明的木质素的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱的醛区域,如实例 7 中所描述。

[0031] 图 17 说明对比木质素的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱的醛区域,如实例 7 中所描述。

[0032] 图 18 说明对比木质素的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱的醛区域,如实例 7 中所描述。

发明详细说明

[0033] 如以上所采用并且贯穿本发明,除非另外指示,否则应理解以下术语具有以下含义。

[0034] 如在此所用,短语“实质上不含”意思指以含有组分的任何组合物的总重量计,具有不超过约 1 重量%,优选少于约 0.5 重量%,更优选少于约 0.1 重量%的该组分。

[0035] 如在此所用,除非上下文另外明确指示,否则单数形式“一个 (a)”、“一种 (an)”以及“该”包括复数参考。

[0036] 尽管本发明能够以不同形式实施,但在理解应将本发明视为本发明的例证的情况下在下文中对若干实施例进行描述,并且并不打算将本发明限制于所说明的特定实施例。标题仅为方便起见而提供,并且不应理解为以任何方式限制本发明。在任何标题下说明的实施例可与在任何其他标题下说明的实施例组合。

[0037] 除非另外明确指示,否则本申请中规定的不同定量值中数值的使用陈述为近似值,如同所陈述范围内的最小值和最大值前面都有词语“约”。以此方式,所陈述的值的略微差异可用于实现与所陈述的值实质上相同的结果。此外,范围的披露打算为连续范围,包括在所叙述的最小值与最大值之间的每个值以及可通过这些值所形成的任何范围。在此还披露可通过将所叙述的数值划分成任何其他所叙述的数值所形成的任何和全部比率(和任何这些比率的范围)。因此,技术人员将理解,许多这些比率、范围以及比率范围可明显衍生自在此呈现的数值,并且在所有情况下这些比率、范围以及比率范围代表本发明的不同实施例。

[0038] 如在此所用,“高级结构木质素”指示相较于常规木质素具有较不降解的结构木质素。举例来说,具有较多降解的结构木质素(即,常规木质素)的特征为(1)一般来说脂肪族 OH 基团(尤其仲 OH 基团)、 β -O-4 和 β - β 键以及含氧脂肪族部分的量减少(和分子量减少),和(2)酚 OH、COOR 和 CO 官能团、饱和脂肪族部分的量和典型地由芳环中 C-C 键的形成和累积产生的缩合度增加。相反,具有较少降解的结构木质素(即,本发明的木质素)的特征为(1)一般来说脂肪族 OH 基团(尤其仲 OH 基团)、 β -O-4 和 β - β 键以及含氧脂肪族部分的量增加(和分子量减少),和(2)酚 OH、COOR 和 CO 官能团、饱和脂肪族部分的量和典型地由芳环中 C-C 键的形成和累积产生的缩合度减少。

[0039] 超临界流体是在其临界温度以上的温度下和在其临界压力以上的压力下的流体。超临界流体在其“临界点”下或以上存在,临界点是液体和蒸汽(气体)相可存在的最高温度和压力彼此平衡的点。在临界压力和临界温度以上,液体和气体相之间的区别消失。超临界流体大致拥有气体的渗透特性同时具有液体的溶剂特性。因此,超临界流体萃取具有高渗透性和良好溶剂化的益处。

[0040] 报告的临界温度和压力包括:对于纯水,约 374.2°C 的临界温度,和约 221 巴的临界压力;对于二氧化碳,约 31°C 的临界温度和约 72.9 大气压(约 1072psig)的临界压力。近临界水具有在约 300°C 下或以上并且低于水的临界温度(374.2°C)的温度,和足够高以确保所有流体呈液相的压力。亚临界水具有低于约 300°C 的温度和足够高以确保所有流体呈液相的压力。亚临界水温度可大于约 250°C 并且低于约 300°C,并且在许多情况下亚临界水具有在约 250°C 与约 280°C 之间的温度。术语“热压缩水”在此与在其临界状态下或以上,或在此定义为近临界或亚临界,或约 50°C 以上的任何其他温度(优选地至少约 100°C)但低于亚临界并且在使得水呈液体状态的压力下的水可互换地使用。

[0041] 生物质是总体上包含衍生自近期活着的有机体的碳类生物材料的可再生能源。有机体可为植物、动物、真菌等。生物质的实例包括(但不限于)木材、木质纤维素生物质、城市固体废料、制造废料(木材残余物,如锯木厂和造纸厂废弃物)、农业残余物(包括玉米秸秆、甘蔗渣、稻壳、燕麦壳等)、食物废料、黑液(木材制浆方法的副产物)等。木材可为例如硬木、软木、一年生纤维以及其组合。生物质典型地包含纤维素、半纤维素以及木质素。任何适合类型的生物质可用作在此所描述的本发明木质素的原料。化石燃料总体上不被认为是生物质,尽管其最终衍生自碳类生物材料。如在此所用,术语“生物质”不包括化石燃料源。

[0042] 如在此所用,术语“玻璃转移温度”或“ T_g ”意思指非晶形材料从脆性、玻璃体状态变化为塑料状态的温度。其取决于所测试材料的组成,包括水分含量、退火程度以及施加在材料上的压力。玻璃转移温度可通过差示扫描量热法、热机械分析、动态机械分析等等测量。

[0043] 如在此所用,“蒸汽喷发”意思指经呈蒸汽形式的热(热)、因水分膨胀所致的剪切力(机械)以及糖苷键水解(化学)辅助用来分解生物质的结构组分的热机械化学方法。举例来说,在反应器中,蒸汽在高压下通过扩散穿过木质纤维结构。蒸汽在高压下冷凝,由此“润湿”材料。当释放反应器内的压力时,“润湿”生物质“喷发”。此时出现若干现象。首先,结构内的冷凝水分由于压力的突然减少而即刻蒸发。水蒸汽的膨胀在周围结构上施加剪切力。如果这一剪切力足够高,那么蒸汽将引起木质纤维结构的机械分解。

[0044] 可通过任何适合技术制备本发明的木质素。一种优选方法采用反应性流体,优选地其中该反应性流体包含亚临界、近临界或超临界水。反应性流体可另外包含二氧化碳、二氧化硫、 C_1 - C_5 醇(如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇以及戊醇),以及其组合。在一些实施例中,反应性流体不包含二氧化碳。在一些实施例中,反应性流体不包含一种或多种 C_1 - C_5 醇。在一些实施例中,反应性流体不包含外源酸。在一些实施例中,反应性流体由呈亚临界、近临界或超临界状态的水组成。

[0045] 方法可包括预处理步骤,其中生物质在第一温度和第一压力下预处理第一时间段,由此形成预处理生物质。如在此所用,预处理步骤典型地包括从生物质萃取半纤维素(如果存在),同时留下纤维素(如果存在)和木质素(即,预处理步骤的产物在此称为“预处理生物质”)。这些预处理步骤在本领域中已知。方法可另外包括处理步骤,其中预处理生物质在第二温度和第二压力下处理第二时间段。在一些实施例中,该方法包括处理步骤并且不包括预处理步骤。换句话说,不经受如在此定义的预处理步骤的生物质经受包括反应性流体的处理步骤;然而,在处理步骤之前生物质可被粉碎(例如通过机械方式,如压碎、研磨、碰撞碾磨等减小尺寸),该粉碎不具有作为如在此所用的预处理步骤的资格。在使用包含超临界水的反应性流体的情况下,该方法可包括在无如在此定义的预处理步骤的情况下使用超临界水处理生物质。处理生物质的适合温度、压力和保留时间以及其他适合条件披露于美国专利申请公开 2012/02961774 中,其通过引用以其全文结合在此。还可使用适用于制备本发明的木质素的其他方法。

[0046] 本发明的木质素典型地通过使用适合溶剂从在如上文所描述的处理步骤中产生的固体萃取。用适合溶剂萃取在此被称为“萃取步骤”或“萃取”。举例来说,溶剂可为碱性水溶液,如氢氧化钠水溶液。碱性水溶液中碱的量可为约 0.1wt% 或更大,并且最大量不特别受限制。碱性水溶液中碱的量可为约 3wt% 或更小,并且最小量不特别受限制。溶液的其余部分典型地包含水或由水组成。举例来说,碱的量可为约 0.1wt% 或更大,例如约 0.3wt% 或更大,约 0.5wt% 或更大,约 0.7wt% 或更大,约 0.9wt% 或更大,约 1wt% 或更大,约 1.2wt% 或更大,约 1.4wt% 或更大,约 1.6wt% 或更大,约 1.8wt% 或更大,约 2wt% 或更大,约 2.2wt% 或更大,约 2.4wt% 或更大,约 2.6wt% 或更大,或约 2.8wt% 或更大。可替代地或此外,碱性水溶液中碱的量可为约 3wt% 或更小,例如,约 2.8wt% 或更小,约 2.6wt% 或更小,约 2.4wt% 或更小,约 2.2wt% 或更小,约 2wt% 或更小,约 1.8wt% 或更小,约 1.6wt% 或更小,约 1.4wt% 或更小,约 1.2wt% 或更小,约 1wt% 或更小,约 0.9wt% 或更小,约 0.7wt% 或更小,约 0.5wt% 或更小,或约 0.3wt% 或更小。碱性水溶液中碱的量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说,碱的量可为约 0.9wt% 或更大,约 1.7wt% 到约 2.6wt%, 约 2.8wt% 到约 3wt%, 或约 0.9wt% 到约 1.2wt%。优选地,碱性水溶液是约 1wt%。

[0047] 其他适合萃取溶剂包括含水有机溶剂,如含二噁烷、丙酮、乙醇、甲醇、丙醇、或丁醇中的至少一个的水。含水有机溶剂中有机溶剂(二噁烷、丙酮、乙醇、甲醇、丙醇、丁醇或其组合)的量可为约 80 体积% 或更大,并且上限不特别受限制。有机溶剂的量可为约 99.5 体积% 或更小,并且最小量不特别受限制。其余部分可包含水或由水组成。举例来说,含水有机溶剂中有机溶剂的量可为约 80 体积% 或更大,例如,约 82 体积% 或更大,约 84 体积% 或更大,约 86 体积% 或更大,约 88 体积% 或更大,约 90 体积% 或更大,约 92 体积% 或更

大,约 94 体积%或更大,约 96 体积%或更大,约 98 体积%或更大,或约 99 体积%或更大。可替代地或此外,含水有机溶剂中有机溶剂的量可为约 99.5 体积%或更小,例如,约 99 体积%或更小,约 98 体积%或更小,约 96 体积%或更小,约 94 体积%或更小,约 92 体积%或更小,约 90 体积%或更小,约 88 体积%或更小,约 86 体积%或更小,约 84 体积%或更小,或约 82 体积%或更小。含水有机溶剂中有机溶剂的量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说,含水有机溶剂中有机溶剂的量可为约 86 体积%或更小,约 88 体积%到约 94 体积%,约 90 体积%到约 92 体积%,或约 94 体积%到约 96 体积%。水中有有机溶剂的优选量是约 90 体积%或约 96 体积%。

[0048] 本发明的木质素或木质素组合物典型地含有少量杂质。举例来说,在萃取之前,由生物质处理产生的固体可含有显著量的碳水化合物,如木聚糖、葡聚糖或其组合。碳水化合物的总量典型地是约 10wt%或更大,例如,约 20wt%或更大,约 30wt%或更大,约 40wt%或更大,或约 50wt%或更大。

[0049] 在如在此所描述的萃取之后,然而,本发明木质素或木质素组合物含有少量碳水化合物,如木聚糖、葡聚糖或木聚糖和葡聚糖。下文中叙述的量可指碳水化合物的总量,或可专门指木聚糖或葡聚糖。举例来说,碳水化合物的量典型地可为约 5wt%或更小,例如,约 4.5wt%或更小,约 4wt%或更小,约 3.5wt%或更小,约 3wt%或更小,约 2.5wt%或更小,约 2wt%或更小,约 1.8wt%或更小,约 1.6wt%或更小,约 1.4wt%或更小,约 1.2wt%或更小,约 1wt%或更小,约 0.8wt%或更小,约 0.6wt%或更小,约 0.4wt%或更小,约 0.2wt%或更小,或约 0wt%。最小量不特别受限制。可替代地或此外,在萃取之后碳水化合物的量典型地是约 0wt%或更大,例如,约 0.2wt%或更大,约 0.4wt%或更大,约 0.6wt%或更大,约 0.8wt%或更大,约 1wt%或更大,约 1.2wt%或更大,约 1.4wt%或更大,约 1.6wt%或更大,约 1.8wt%或更大,约 2wt%或更大,约 2.5wt%或更大,约 3wt%或更大,约 3.5wt%或更大,约 4wt%或更大,或约 4.5wt%或更大。最大量不特别受限制。在萃取步骤之后碳水化合物的量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说,在萃取之后碳水化合物的量可为约 1wt%或更大,约 0wt%到约 0.2wt%,约 0.2wt%到约 1wt%,或约 0.8wt%到约 1.2wt%。

[0050] 在处理步骤之后但在萃取步骤之前存在的木质素的量以在如在此所描述的处理步骤中获得的固体重量计,典型地是约 40wt%或更大,并且最大量不特别受限制。在处理步骤之后存在的木质素的量可为约 60wt%或更小,并且最小量不特别受限制。举例来说,在萃取步骤之前木质素的量可为约 40wt%或更大,约 44wt%或更大,约 48wt%或更大,约 52wt%或更大,或约 56wt%或更大。可替代地或此外,木质素的量典型地是约 60wt%或更小,例如,约 56wt%或更小,约 52wt%或更小,约 48wt%或更小,或约 44wt%或更小。在处理步骤之后但在萃取步骤之前存在的木质素的量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说,木质素的量可为约 48wt%或更大,约 44wt%到约 56wt%,约 48wt%到约 52wt%,或约 52wt%到约 56wt%。

[0051] 在萃取步骤之后存在的木质素的量以在萃取之后固体的重量计,典型地是约 80wt%或更大,例如,约 85wt%或更大,约 88wt%或更大,约 90wt%或更大,约 92wt%或更大,约 94wt%或更大,约 96wt%或更大,约 98wt%或更大,或约 99wt%或更大,并且最大量不特别受限制。

[0052] 如在此所定义,木质素的萃取率典型地是约 50%或更大,例如,约 55%或更大,约 60%或更大,约 65%或更大,约 70%或更大,约 80%或更大,约 82%或更大,约 84%或更大,约 86%或更大,约 88%或更大,约 90%或更大,约 92%或更大,约 94%或更大,约 96%或更大,约 98%或更大,或约 99%或更大,并且最大产率不特别受限制。在一个实施例中,上限小于 100%。这些萃取率适用于在此所披露的任何萃取溶剂。这些萃取率值适用于表 3 中阐述的任何类型的萃取率。

[0053] 本发明的木质素具有独特结构特征。举例来说,本发明的木质素具有不同于常规木质素的独特部分和部分的量。参见例如在此的表 4 和 5。部分的量表示为每 100 个芳香族单元的单元的单元(“每 100 个 Ar 的单元”),并且可被认为是 mol%。对 ^{13}C 光谱中的芳香族区域(约 100ppm 到 162ppm)进行积分,并且这一积分设定成 600 的值。这同一光谱中的所关注的部分或区域的后续积分现在在“每 100 个 Ar”的单元中。“每 100 个 Ar 的单元”的测量单元在本领域中众所周知并且是描述木质素的部分的常规方式。如在此所描述,每 100 个 Ar 的单元中部分的身份和量适用于使用如在此所披露的任何萃取溶剂获得的木质素或木质素组合物。测量可通过定量核磁共振光谱学(NMR),如定量 ^{13}C NMR 光谱学进行。关于计算木质素中的部分的量的其他信息,参见例如卡帕内马和贾米勒(Jameel)等人(2005)和卡帕内马和卡德拉(Kadla)等人(2005)。经由 ^{13}C 和 / 或 ^1H NMR 光谱学定量存在于木质素中的不同部分的量典型地需要 ^{13}C 和 / 或 ^1H NMR 光谱积分。在此报告其中关注的不同木质素部分或其他区域可位于 ^{13}C 和 / 或 ^1H 光谱中的化学位移范围以辅助测定这些不同部分的测量值。然而,如本领域的普通技术人员将当然理解,实际积分可位于略微不同化学位移范围内,并且本领域的普通技术人员将能够认识到这一事实并且能够对适当化学位移范围内的适当峰进行积分以尽可能精确地测定所关注的不同部分或区域的积分。

[0054] 在测量一些结构部分中,有时出于分析目的将木质素乙酰化是有用的。确切地说,乙酰化用于定量木质素的不同 OH 基团。此外,木质素乙酰化可使得 NMR 光谱中否则将重叠的一些信号分离,由此允许更精确地积分和定量。木质素乙酰化可通过阿德勒(1987)中披露的方法进行。

[0055] 在 ^{13}C NMR 光谱中,不同类型的羰基(“CO”)部分可分别针对非共轭和共轭 CO 从约 200ppm 到 210ppm 和约 190ppm 到 200ppm 的区域测量。典型地,测量乙酰化木质素和未乙酰化木质素的总 CO 含量、非共轭 CO 含量以及共轭 CO 含量,并且取两个值的平均值。总 CO 含量是共轭 CO 与非共轭 CO 的总和。

[0056] 本发明的木质素的总羰基(“CO”)含量可为每 100 个 Ar 约 10 个单元或更多,并且最大量不特别受限制。本发明的木质素的总 CO 含量可为每 100 个 Ar 约 25 个单元或更多,并且最小量不特别受限制。举例来说,总 CO 含量是每 100 个 Ar,约 10 或更多,例如约 11 或更多,约 12 或更多,约 13 或更多,约 14 或更多,约 15 或更多,约 16 或更多,约 17 或更多,约 18 或更多,约 19 或更多,约 20 或更多,约 21 或更多,约 22 或更多,约 23 或更多或约 24 或更多个单元。可替代地或此外,总 CO 含量可为每 100 个 Ar,约 25 或更少,例如,约 24 或更少,约 23 或更少,约 22 或更少,约 21 或更少,约 20 或更少,约 19 或更少,约 18 或更少,约 17 或更少,约 16 或更少,约 15 或更少,约 14 或更少,约 13 或更少,约 12 或更少,或约 11 或更少个单元。总 CO 含量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说,总 CO 含量可为每 100 个 Ar,约 10 或更多,约 20 到约 25,约 23 或更少,约 11 到约

14,或约 14 到约 17 个单元。

[0057] 本发明的木质素的非共轭羰基 (“C=O”) 含量可为每 100 个 Ar 约 3 个单元或更多,并且最大量不特别受限制。非共轭 C=O 含量可为每 100 个 Ar 约 15 个单元或更少,并且最小量不特别受限制。举例来说,非共轭 C=O 含量可为每 100 个 Ar,约 3 或更多,例如,约 4 或更多,约 5 或更多,约 6 或更多,约 7 或更多,约 8 或更多,约 9 或更多,约 10 或更多,约 11 或更多,约 12 或更多,约 13 或更多,或约 14 或更多个单元。可替代地或此外,非共轭 C=O 含量可为每 100 个 Ar,约 15 或更少,例如,约 14 或更少,约 13 或更少,约 12 或更少,约 11 或更少,约 10 或更少,约 9 或更少,约 8 或更少,约 7 或更少,约 6 或更少,约 5 或更少,或约 4 或更少个单元。非共轭 C=O 含量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说,非共轭 C=O 含量可为每 100 个 Ar 约 7 或更多,约 5 到约 6,约 6 到约 10,约 11 或更少,或约 8 到约 11 个单元。

[0058] 本发明的木质素的共轭羰基 (“C=O”) 含量可为每 100 个 Ar 约 5 个单元或更多,并且最大量不特别受限制。本发明的木质素的共轭 C=O 含量可为每 100 个 Ar 约 20 个单元或更少,并且最小量不特别受限制。举例来说,共轭 C=O 含量可为每 100 个 Ar,约 5 或更多,例如,约 6 或更多,约 7 或更多,约 8 或更多,约 9 或更多,约 10 或更多,约 11 或更多,约 12 或更多,约 13 或更多,约 14 或更多,约 15 或更多,约 16 或更多,约 17 或更多,约 18 或更多,或约 19 或更多个单元。可替代地或此外,共轭 C=O 含量可为每 100 个 Ar,约 20 或更少,例如,约 19 或更少,约 18 或更少,约 17 或更少,约 16 或更少,约 15 或更少,约 14 或更少,约 13 或更少,约 12 或更少,约 11 或更少,约 10 或更少,约 9 或更少,约 8 或更少,约 7 或更少,或约 6 或更少个单元。共轭 C=O 含量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说,共轭 C=O 含量可为每 100 个 Ar,约 9 到约 11,约 14 或更多,约 11 到约 14,或约 12 到约 18 个单元。

[0059] 羧基和酯部分 (“COOR”) 可从未乙酰化木质素的 ^{13}C NMR 光谱中的约 167ppm 到 180ppm 和约 165ppm 到 167ppm 的区域测量。总 COOR 含量是脂肪族 COOR 与共轭 COOR 的总和。

[0060] 本发明的木质素的总羧基和酯 (“COOR”) 含量可为每 100 个 Ar 约 5 个单元或更多,并且最大量不特别受限制。本发明的木质素的总 COOR 含量可为每 100 个 Ar 约 25 个单元或更少,并且最小量不特别受限制。举例来说,总 COOR 含量可为每 100 个 Ar,约 5 或更多,例如,约 6 或更多,约 7 或更多,约 8 或更多,约 9 或更多,约 10 或更多,约 11 或更多,约 12 或更多,约 13 或更多,约 14 或更多,约 15 或更多,约 16 或更多,约 17 或更多,约 18 或更多,约 19 或更多,约 20 或更多,约 21 或更多,约 22 或更多,约 23 或更多,或约 24 或更多个单元。可替代地或此外,总 COOR 含量可为每 100 个 Ar,约 25 或更少,例如,约 24 或更少,约 23 或更少,约 22 或更少,约 21 或更少,约 20 或更少,约 19 或更少,约 18 或更少,约 17 或更少,约 16 或更少,约 15 或更少,约 14 或更少,约 13 或更少,约 12 或更少,约 11 或更少,约 10 或更少,约 9 或更少,约 8 或更少,约 7 或更少,或约 6 或更少个单元。总 COOR 含量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说,总 COOR 含量可为每 100 个 Ar,约 7 到约 11,约 10 到约 12,约 5 或更多,或约 18 到约 19 个单元。

[0061] 本发明的木质素的脂肪族羧基和酯 (“COOR”) 含量可为每 100 个 Ar 约 3 个单元或更多,并且最大量不特别受限制。脂肪族 COOR 含量可为每 100 个 Ar 约 20 个单元或更少,

并且最小量不特别受限制。举例来说,脂肪族 COOR 含量可为每 100 个 Ar,约 3 或更多,例如,约 4 或更多,约 5 或更多,约 6 或更多,约 7 或更多,约 8 或更多,约 9 或更多,约 10 或更多,约 11 或更多,约 12 或更多,约 13 或更多,约 14 或更多,约 15 或更多,约 16 或更多,约 17 或更多,约 18 或更多,或约 19 或更多个单元。可替代地或此外,脂肪族 COOR 含量可为每 100 个 Ar,约 20 或更少,例如,约 19 或更少,约 18 或更少,约 17 或更少,约 16 或更少,约 15 或更少,约 14 或更少,约 13 或更少,约 12 或更少,约 11 或更少,约 10 或更少,约 9 或更少,约 8 或更少,约 7 或更少,约 6 或更少,约 5 或更少,或约 4 或更少个单元。脂肪族 COOR 含量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说,脂肪族 COOR 含量可为每 100 个 Ar,约 6 到约 9,约 10 或更少,约 14 到约 15,或约 8 到约 16 个单元。

[0062] 本发明的木质素的共轭羧基和酯 (“COOR”) 含量可为每 100 个 Ar 约 1 个单元或更多,并且最大量不特别受限制。本发明的木质素的共轭 COOR 含量可为每 100 个 Ar 约 8 个单元或更少,并且最小量不特别受限制。举例来说,共轭 COOR 含量可为每 100 个 Ar 约 1 或更多,例如,约 2 或更多,约 3 或更多,约 4 或更多,约 5 或更多,约 6 或更多,或约 7 或更多个单元。可替代地或此外,共轭 COOR 含量可为每 100 个 Ar 约 8 或更少,例如,约 7 或更少,约 6 或更少,约 5 或更少,约 4 或更少,约 3 或更少,或约 2 或更少个单元。共轭 COOR 含量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说,共轭 COOR 含量可为每 100 个 Ar 约 8 或更少,约 1 到约 4,约 3 到约 5,或约 2 到约 8 个单元。

[0063] 羟基 (“OH”) 部分可从乙酰化木质素制剂的 ^{13}C NMR 光谱中的约 165ppm 到 171.5ppm 下的共振测量。然而,乙酰基的共振可与 COOR 基团,尤其伯 OH 基团的共振略微重叠。因此,为了更精确的值,分别对于伯 OH、仲 OH 以及酚 OH 基团,从在约 169.7ppm 到 171.5ppm、约 169ppm 到 169.7ppm 以及约 165ppm 到 169ppm 范围内的乙酰化木质素的光谱中的对应共振减去未乙酰化木质素的光谱中的信号共振。伯 OH、仲 OH 以及酚 OH 含量可根据以下方程式计算:

$$\text{伯 OH 含量} = I(171.5-169.7)_{\text{ac}} - I(171.5-169.7)_{\text{na}}$$

$$\text{仲 OH 含量} = I(169.7-169.0)_{\text{ac}} - I(169.7-169.0)_{\text{na}}$$

$$\text{酚 OH 含量} = I(169.0-165.0)_{\text{ac}} - I(169.0-165.0)_{\text{na}}$$

其中 $I(\text{xx-xx})_{\text{ac}}$ 和 $I(\text{xx-xx})_{\text{nc}}$ 分别是乙酰化 (“ac”) 和未乙酰化木质素 (“na”) 的 ^{13}C NMR 光谱中 xx ppm 到 xx ppm 范围内的积分。

[0064] 脂肪族 OH 是伯 OH 与仲 OH 的总和。总 OH 是脂肪族 OH 与酚 OH 的总和。 ^{13}C NMR 光谱中不同 OH 基团的总和典型地与在约 18ppm 到 22ppm 下的总乙酰基信号充分相关,验证这一计算方法的可行性。

[0065] 本发明的木质素的总羟基 (“OH”) 含量可为每 100 个 Ar 约 100 个单元或更多,并且最大量不特别受限制。本发明的木质素的总 OH 含量可为每 100 个 Ar 约 150 个单元或更少,并且最小量不特别受限制。举例来说,总 OH 含量可为每 100 个 Ar,约 100 或更多,例如,约 102 或更多,约 104 或更多,约 106 或更多,约 108 或更多,约 110 或更多,约 112 或更多,约 114 或更多,约 116 或更多,约 118 或更多,约 120 或更多,约 122 或更多,约 124 或更多,约 126 或更多,约 128 或更多,约 130 或更多,约 132 或更多,约 134 或更多,约 136 或更多,约 138 或更多,约 140 或更多,约 142 或更多,约 144 或更多,约 146 或更多,或约 148 或更多个单元。可替代地或此外,总 OH 含量可为每 100 个 Ar,约 150 或更少,例如,约 148 或

更少,约 146 或更少,约 144 或更少,约 142 或更少,约 140 或更少,约 138 或更少,约 136 或更少,约 134 或更少,约 132 或更少,约 130 或更少,约 128 或更少,约 126 或更少,约 124 或更少,约 122 或更少,约 120 或更少,约 118 或更少,约 116 或更少,约 112 或更少,约 110 或更少,约 108 或更少,约 106 或更少,约 104 或更少,或约 102 或更少个单元。总 OH 含量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说,总 OH 含量可为每 100 个 Ar,约 114 到约 122,约 120 或更少,约 106 到约 144,或约 136 到约 150 个单元。

[0066] 本发明的木质素的脂肪族羟基 (“OH”) 含量可为每 100 个 Ar 约 35 个单元或更多,并且最大量不特别受限制。本发明的木质素的脂肪族 OH 含量可为每 100 个 Ar 约 70 个单元或更少,并且最小量不特别受限制。举例来说,脂肪族 OH 含量可为每 100 个 Ar,约 35 或更多,例如,约 38 或更多,约 40 或更多,约 42 或更多,约 44 或更多,约 46 或更多,约 48 或更多,约 50 或更多,约 52 或更多,约 54 或更多,约 56 或更多,约 58 或更多,约 60 或更多,约 62 或更多,约 64 或更多,约 66 或更多,或约 68 或更多个单元。可替代地或此外,脂肪族 OH 含量可为每 100 个 Ar,约 70 或更少,例如,约 68 或更少,约 66 或更少,约 64 或更少,约 62 或更少,约 60 或更少,约 58 或更少,约 56 或更少,约 54 或更少,约 52 或更少,约 50 或更少,约 40 或更少,约 46 或更少,约 44 或更少,约 42 或更少,约 40 或更少,约 38 或更少,或约 36 或更少个单元。脂肪族 OH 含量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说,脂肪族 OH 含量可为每 100 个 Ar,约 70 或更少,约 40 到约 50,约 56 到约 62,或约 46 到约 52 个单元。

[0067] 本发明的木质素的伯羟基 (“OH”) 含量可为每 100 个 Ar 约 20 个单元或更多,并且最大量不特别受限制。本发明的木质素的伯 OH 含量可为每 100 个 Ar 约 40 个单元或更少,并且最小量不特别受限制。举例来说,伯 OH 含量可为每 100 个 Ar,约 20 或更多,例如,约 22 或更多,约 24 或更多,约 26 或更多,约 28 或更多,约 30 或更多,约 32 或更多,约 34 或更多,约 36 或更多,或约 38 或更多个单元。可替代地或此外,伯 OH 含量可为每 100 个 Ar,约 40 或更少,例如,约 38 或更少,约 36 或更少,约 34 或更少,约 32 或更少,约 30 或更少,约 28 或更少,约 26 或更少,约 24 或更少,或约 22 或更少个单元。伯 OH 含量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说,伯 OH 含量可为每 100 个 Ar 约 38 或更多,约 26 到约 30,约 32 到约 36,或约 28 到约 40 个单元。

[0068] 本发明的木质素的仲羟基 (“OH”) 含量可为每 100 个 Ar 约 10 个单元或更多,并且最大量不特别受限制。本发明的木质素的仲 OH 含量可为每 100 个 Ar 约 45 个单元或更少,并且最小量不特别受限制。举例来说,仲 OH 含量可为每 100 个 Ar,约 10 或更多,例如,约 12 或更多,约 14 或更多,约 16 或更多,约 18 或更多,约 20 或更多,约 22 或更多,约 24 或更多,约 26 或更多,约 28 或更多,约 30 或更多,约 32 或更多,约 34 或更多,约 36 或更多,约 38 或更多,约 40 或更多,约 42 或更多,或约 44 或更多个单元。可替代地或此外,仲 OH 含量可为每 100 个 Ar,约 45 或更少,例如,约 44 或更少,约 42 或更少,约 40 或更少,约 38 或更少,约 36 或更少,约 34 或更少,约 32 或更少,约 30 或更少,约 28 或更少,约 26 或更少,约 24 或更少,约 22 或更少,约 20 或更少,约 18 或更少,约 16 或更少,约 14 或更少,或约 12 或更少个单元。仲 OH 含量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说,仲 OH 含量可为每 100 个 Ar 约 12 或更少,约 18 到约 28,约 20 到约 22,或约 28 到约 34 个单元。

[0069] 本发明的木质素的酚羟基 (“OH”) 含量可为每 100 个 Ar 约 30 个单元或更多, 并且最大量不特别受限制。本发明的木质素的酚 OH 含量可为每 100 个 Ar 约 100 个单元或更少, 并且最小量不特别受限制。举例来说, 酚 OH 含量可为每 100 个 Ar, 约 30 或更多, 例如, 约 32 或更多, 约 34 或更多, 约 36 或更多, 约 38 或更多, 约 40 或更多, 约 42 或更多, 约 44 或更多, 约 46 或更多, 约 48 或更多, 约 50 或更多, 约 52 或更多, 约 54 或更多, 约 56 或更多, 约 58 或更多, 约 60 或更多, 约 62 或更多, 约 64 或更多, 约 68 或更多, 约 70 或更多, 约 72 或更多, 约 74 或更多, 约 76 或更多, 约 78 或更多, 约 80 或更多, 约 82 或更多, 约 84 或更多, 约 86 或更多, 约 88 或更多, 约 90 或更多, 约 92 或更多, 约 94 或更多, 约 96 或更多, 或约 98 或更多个单元。可替代地或此外, 酚 OH 含量可为每 100 个 Ar, 约 100 或更少, 例如, 约 98 或更少, 约 96 或更少, 约 94 或更少, 约 92 或更少, 约 90 或更少, 约 88 或更少, 约 86 或更少, 约 84 或更少, 约 82 或更少, 约 80 或更少, 约 78 或更少, 约 76 或更少, 约 74 或更少, 约 72 或更少, 约 70 或更少, 约 68 或更少, 约 66 或更少, 约 64 或更少, 约 62 或更少, 约 60 或更少, 约 58 或更少, 约 56 或更少, 约 54 或更少, 约 52 或更少, 约 50 或更少, 约 48 或更少, 约 46 或更少, 约 44 或更少, 约 42 或更少, 约 40 或更少, 约 38 或更少, 约 36 或更少, 约 34 或更少, 或约 32 或更少个单元。酚 OH 含量可受上述端点中的任何两个束缚, 或可为开放范围。举例来说, 酚 OH 含量可为每 100 个 Ar 约 68 或更多, 约 60 到约 70, 约 30 或更多, 约 66 或更少, 约 74 到约 80, 约 70 或更少, 或约 62 到约 98 个单元。

[0070] 可通过 ^{13}C NMR 使用乙酰化木质素测量丁香基与愈创木基的比率 (“S/G 比率”)。丁香基 (S) 的量可通过对应于约 100ppm 到 108.6ppm 的化学位移范围中的丁香基单元的 2 和 6 位置将信号积分 (即, $S_{2,6}$), 并且将积分除以二 (即, $S_{2,6}/2$) 来测量。愈创木基的量可通过将约 108.6ppm 到 114.6ppm 的化学位移范围中的愈创木基的 2 位置积分 (即, G_2) 来测量。S/G 比率可然后如下计算: $\text{S/G 比率} = (S_{2,6}/G_2)/2$ 。

[0071] 本发明的木质素的丁香基与愈创木基比率 (“S/G 比率”) 可为约 1.0 或更大, 并且最大比率不特别受限制。S/G 比率可为约 1.5 或更小, 并且最小比率不特别受限制。举例来说, S/G 比率可为约 1.0 或更大, 例如, 约 1.05 或更大, 约 1.1 或更大, 约 1.15 或更大, 约 1.2 或更大, 约 1.25 或更大, 约 1.3 或更大, 约 1.35 或更大, 约 1.4 或更大, 或约 1.45 或更大。可替代地或此外, S/G 比率可为约 1.5 或更小, 例如, 约 1.45 或更小, 约 1.4 或更小, 约 1.35 或更小, 约 1.3 或更小, 约 1.25 或更小, 约 1.2 或更小, 约 1.15 或更小, 约 1.1 或更小, 或约 1.05 或更小。S/G 比率可受上述端点中的任何两个束缚, 或可为开放范围。举例来说, S/G 比率可为约 1.0 或更大, 1.1 到约 1.3, 约 1.25 到约 1.4, 约 1.5 或更小, 或约 1.2 到约 1.35。

[0072] 芳香族质子 (“ArH”) 的量可在乙酰化木质素的光谱中从约 100ppm 到 125ppm 下的积分 (“ $I_{100-125}$ ”) 测量。

[0073] 本发明的木质素的芳基质子 (“ArH”) 含量可为每 100 个 Ar 约 190 个单元或更多, 并且最大量不特别受限制。本发明的木质素的 ArH 含量可为每 100 个 Ar 约 220 个单元或更少, 并且最小量不特别受限制。举例来说, ArH 含量可为每 100 个 Ar 约 190 或更多, 约 195 或更多, 约 200 或更多, 约 205 或更多, 约 210 或更多, 或约 215 或更多个单元。可替代地或此外, ArH 含量可为每 100 个 Ar 约 220 或更少, 例如, 约 215 或更少, 约 210 或更少, 约 205 或更少, 约 200 或更少, 或约 195 或更少个单元。ArH 含量可受上述端点中的任何两个束

缚,或可为开放范围。举例来说,ArH 含量可为每 100 个 Ar 约 195 或更少,约 200 到约 210,约 195 到约 205,约 220 或更少,或约 210 到约 220 个单元。

[0074] 本发明的木质素的缩合度 (“DC”- 参见例如图 1 的结构 11、12 以及 21 到 26) 可通过 ^{13}C NMR 使用未乙酰化木质素和下式测量: $\text{DC} = [300 - (\text{S} + \text{H}) / (\text{S} + \text{G} + \text{H}) * 100] - \text{I}_{100\ 125}$ 。这个式中的 S 和 G 与 S/G 比率的计算中所定义相同。H 通过在约 156ppm 到 161ppm 的化学位移范围中积分测定。可认为 DC 是缩合部分 (缩合 C9 单元) 与总部分 (所有 C9 单元) 的百分比。本发明的木质素的 DC 可为约 30 或更大,并且最大 DC 不特别受限制。本发明的木质素的 DC 可为约 50 或更小,并且最小 DC 不特别受限制。举例来说,缩合度可为约 30 或更大,例如,约 32 或更大,约 34 或更大,约 36 或更大,约 38 或更大,约 40 或更大,约 42 或更大,约 44 或更大,约 46 或更大,或约 48 或更大。可替代地或此外,缩合度可为约 50 或更小,例如约 48 或更小,约 46 或更小,约 44 或更小,约 42 或更小,约 40 或更小,约 38 或更小,约 36 或更小,约 34 或更小,或约 32 或更小。缩合度可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说,缩合度可为约 30 或更大,约 38 到约 42,约 40 到约 46,或约 32 到约 42。

[0075] 不同类型的 β -O-4 键 (参见,例如图 1 的结构 1-4) 可通过将乙酰化木质素的 ^{13}C NMR 光谱中的约 83ppm 到 90ppm 下的共振从对应未乙酰化木质素的光谱中的相同区域中的共振减去除来测量。

[0076] 本发明的木质素的 β -O-4 键的含量可为每 100 个 Ar 约 4 个单元或更多,并且最大量不特别受限制。本发明的木质素的 β -O-4 键的含量可为每 100 个 Ar 约 26 个单元或更少,并且最小量不特别受限制。举例来说, β -O-4 键的含量可为每 100 个 Ar,约 4 或更多,例如,约 6 或更多,约 8 或更多,约 10 或更多,约 12 或更多,约 14 或更多,约 16 或更多,约 18 或更多,约 20 或更多,约 22 或更多,或约 24 或更多个单元。可替代地或此外, β -O-4 键的含量可为每 100 个 Ar,约 26 或更少,例如,约 24 或更少,约 22 或更少,约 20 或更少,约 18 或更少,约 16 或更少,约 14 或更少,约 12 或更少,约 10 或更少,约 8 或更少,或约 6 或更少个单元。 β -O-4 键的含量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说, β -O-4 键的含量可为每 100 个 Ar 约 10 或更多,约 10 到约 26,约 14 到约 18,或约 16 到约 22 个单元。

[0077] β -5 和 β - β 键 (分别参见例如图 1 的结构 5 和结构 6) 可使用乙酰化木质素的 ^{13}C NMR 光谱中分别约 86ppm 到 88ppm 和 84ppm 到 86ppm 下的积分测量。

[0078] 本发明的木质素的 β - β 键的含量可为每 100 个 Ar 约 1 个单元或更多,并且最大量不特别受限制。本发明的木质素的 β - β 键的含量可为每 100 个 Ar 约 10 个单元或更少,并且最小量不特别受限制。举例来说, β - β 键的含量可为每 100 个 Ar 约 1 或更多,例如,约 2 或更多,约 3 或更多,约 4 或更多,约 5 或更多,约 6 或更多,约 7 或更多,约 8 或更多,或约 9 或更多个单元。可替代地或此外, β - β 键的含量可为每 100 个 Ar 约 10 或更少,例如,约 9 或更少,约 8 或更少,约 7 或更少,约 6 或更少,约 5 或更少,约 4 或更少,约 3 或更少,或约 2 或更少个单元。 β - β 键的含量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说, β - β 键的含量可为每 100 个 Ar 约 3 或更多,约 4 到约 5,约 2 到约 8,或约 6 到约 10 个单元。

[0079] 本发明的木质素的 β -5 键的含量可为约 1 个单元或更多,并且最大量不特别受限

制。本发明的木质素的 β -5 键的含量可为每 100 个 Ar 约 10 个单元或更少,并且最小量不特别受限制。举例来说, β -5 键的含量可为每 100 个 Ar 约 1 或更多,例如,约 2 或更多,约 3 或更多,约 4 或更多,约 5 或更多,约 6 或更多,约 7 或更多,约 8 或更多,或约 9 或更多个单元。可替代地或此外, β -5 键的含量可为每 100 个 Ar 约 10 或更少,例如,约 9 或更少,约 8 或更少,约 7 或更少,约 6 或更少,约 5 或更少,约 4 或更少,约 3 或更少,或约 2 或更少个单元。 β -5 键的含量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说, β -5 键的含量可为每 100 个 Ar 约 4 或更多,约 2 到约 4,约 3 到约 7,或约 5 到约 9 个单元。

[0080] 甲氧基 (“OCH₃”) 含量可使用 ¹³C 光谱中约 54.3ppm 到 58.5ppm 下的积分测量。典型地,测量乙酰化木质素和未乙酰化木质素的 OCH₃ 含量,并且将两个值平均。本发明的木质素的甲氧基 (“OCH₃”) 含量可为每 100 个 Ar 约 100 个单元或更多,并且最大量不特别受限制。本发明的木质素的 OCH₃ 含量可为每 100 个 Ar 约 140 个单元或更少,并且最小量不特别受限制。举例来说,OCH₃ 含量可为每 100 个 Ar 约 100 或更多,例如,约 102 或更多,约 104 或更多,约 106 或更多,约 108 或更多,约 110 或更多,约 112 或更多,约 114 或更多,约 116 或更多,约 118 或更多,约 120 或更多,约 122 或更多,约 124 或更多,约 126 或更多,约 128 或更多,约 130 或更多,约 132 或更多,约 134 或更多,约 136 或更多,或约 138 或更多个单元。可替代地或此外,OCH₃ 含量可为每 100 个 Ar 约 140 或更少,例如,约 138 或更少,约 136 或更少,约 134 或更少,约 132 或更少,约 130 或更少,约 128 或更少,约 126 或更少,约 124 或更少,约 122 或更少,约 120 或更少,约 118 或更少,约 116 或更少,约 114 或更少,约 112 或更少,约 110 或更少,约 108 或更少,约 106 或更少,约 104 或更少,或约 102 或更少个单元。OCH₃ 含量可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说,OCH₃ 含量可为每 100 个 Ar 约 122 或更少,约 110 到约 120,约 128 或更少,约 100 到约 128,约 116 或更少,或约 112 到约 140 个单元。

[0081] 含氧脂肪族基含量可使用乙酰化木质素和未乙酰化木质素的光谱中约 58.5ppm 到 90.0ppm 下的积分测量,并且将结果平均。典型地当糖含量是每 100 个 Ar 至少约 2 个单元时,根据实例 4 中报告的方法针对糖含量校正含氧脂肪族基含量。本发明的木质素的含氧脂肪族基含量可为每 100 个 Ar 约 80 个单元或更多,并且最大量不特别受限制。本发明的木质素的含氧脂肪族基含量可为每 100 个 Ar 约 300 个单元或更少,并且最小量不特别受限制。举例来说,含氧脂肪族基含量可为每 100 个 Ar 约 80 或更多,例如,约 85 或更多,约 90 或更多,约 95 或更多,约 100 或更多,约 102 或更多,约 104 或更多,约 106 或更多,约 108 或更多,约 110 或更多,约 112 或更多,约 114 或更多,约 116 或更多,约 118 或更多,约 120 或更多,约 125 或更多,约 130 或更多,约 135 或更多,约 140 或更多,约 145 或更多,约 150 或更多,约 160 或更多,约 170 或更多,约 180 或更多,约 190 或更多,约 200 或更多,约 210 或更多,约 220 或更多,约 230 或更多,约 240 或更多,约 250 或更多,约 260 或更多,约 270 或更多,约 280 或更多,或约 290 或更多个单元。可替代地或此外,含氧脂肪族基含量可为每 100 个 Ar 约 300 或更少,例如,290 或更少,约 280 或更少,约 270 或更少,约 260 或更少,约 250 或更少,约 240 或更少,约 230 或更少,约 220 或更少,约 210 或更少,约 200 或更少,约 190 或更少,约 180 或更少,约 170 或更少,约 160 或更少,约 150 或更少,约 145 或更少,约 140 或更少,约 135 或更少,约 130 或更少,约 125 或更少,约 120 或更少,约 118 或更少,约 116 或更少,约 114 或更少,约 112 或更少,约 110 或更少,约 108 或更少,约 106 或更少,

约 104 或更少, 约 102 或更少, 约 100 或更少, 约 95 或更少, 约 90 或更少, 或约 85 或更少个单元。含氧脂肪族基含量可受上述端点中的任何两个束缚, 或可为开放范围。举例来说, 含氧脂肪族基含量可为每 100 个 Ar 约 300 或更少, 约 116 或更多, 约 95 到约 150, 约 95 到约 220, 约 95 或更多, 约 120 或更少, 约 112 到约 150, 或约 110 到约 136 个单元。

[0082] 本发明的木质素的饱和脂肪族基含量可为每 100 个 Ar 约 30 个单元或更多, 并且最大量不特别受限制。本发明的木质素的饱和脂肪族基含量可为每 100 个 Ar 约 100 个单元或更少, 并且最小量不特别受限制。举例来说, 饱和脂肪族基含量可为每 100 个 Ar, 约 30 或更多, 例如, 约 32 或更多, 约 34 或更多, 约 36 或更多, 约 38 或更多, 约 40 或更多, 约 42 或更多, 约 44 或更多, 约 46 或更多, 约 48 或更多, 约 50 或更多, 约 52 或更多, 约 54 或更多, 约 56 或更多, 约 58 或更多, 约 60 或更多, 约 62 或更多, 约 64 或更多, 约 68 或更多, 约 70 或更多, 约 72 或更多, 约 74 或更多, 约 76 或更多, 约 78 或更多, 约 80 或更多, 约 82 或更多, 约 84 或更多, 约 86 或更多, 约 88 或更多, 约 90 或更多, 约 92 或更多, 约 94 或更多, 约 96 或更多, 或约 98 或更多个单元。可替代地或此外, 饱和脂肪族基含量可为每 100 个 Ar, 约 100 或更少, 例如, 约 98 或更少, 约 96 或更少, 约 94 或更少, 约 92 或更少, 约 90 或更少, 约 88 或更少, 约 86 或更少, 约 84 或更少, 约 82 或更少, 约 80 或更少, 约 78 或更少, 约 76 或更少, 约 74 或更少, 约 72 或更少, 约 70 或更少, 约 68 或更少, 约 66 或更少, 约 64 或更少, 约 62 或更少, 约 60 或更少, 约 58 或更少, 约 56 或更少, 约 54 或更少, 约 52 或更少, 约 50 或更少, 约 48 或更少, 约 46 或更少, 约 44 或更少, 约 42 或更少, 约 40 或更少, 约 38 或更少, 约 36 或更少, 约 34 或更少, 或约 32 或更少个单元。饱和脂肪族基含量可受上述端点中的任何两个束缚, 或可为开放范围。举例来说, 饱和脂肪族基含量可为每 100 个 Ar 约 50 到约 56, 约 40 到约 94, 约 90 或更少, 或约 52 到约 76 个单元。

[0083] 本发明的木质素的糖含量不特别受限制, 并且可为每 100 个 Ar 至少约 0 个单元, 并且最大量不特别受限制。糖含量可为每 100 个 Ar 少于约 20 个单元, 并且最小量不特别受限制。举例来说, 糖含量可为每 100 个 Ar 至少约 0 个单元, 例如, 至少约 1 个单元, 至少约 2 个单元, 至少约 3 个单元, 至少约 4 个单元, 至少约 5 个单元, 至少约 6 个单元, 至少约 8 个单元, 至少约 10 个单元, 至少约 12 个单元, 至少约 14 个单元, 至少约 16 个单元, 至少约 18 个单元或更多。可替代地或此外, 糖含量可为每 100 个 Ar 少于约 20 个单元, 例如, 少于约 18 个单元, 少于约 16 个单元, 少于约 14 个单元, 少于约 12 个单元, 少于约 10 个单元, 少于约 8 个单元, 少于约 6 个单元, 少于约 5 个单元, 少于约 4 个单元, 少于约 3 个单元, 少于约 2 个单元, 或少于约 1 个单元。糖含量可受上述端点中的任何两个束缚, 或可为开放范围。举例来说, 糖含量可为至少约 2 个单元, 约 1 个单元到约 4 个单元, 或少于约 10 个单元。在一些实施例中, 糖含量可为每 100 个 Ar 约 0 个单元, 或每 100 个 Ar 约 1 个单元。

[0084] 在一些实施例中, 本发明的木质素可具有包括图 4 中示出的光谱的二维质子 - 碳杂核单量子相干核磁共振 (2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR) 光谱。在一些实施例中, 本发明的木质素可具有包括图 4 中示出的交叉峰的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱。在一些实施例中, 本发明的木质素可具有包括图 4 中示出的交叉峰中的至少一个的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱。在一些实施例中, 本发明的木质素可具有包括图 7、10、13 以及 16 中的至少一个中示出的光谱的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱。在一些实施例中, 本发明的木质素可具有包括图 7、10、13 以及 16 中的至少一个中示出的交叉峰的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱。在一些实施例中, 本发明的木质

素可具有包括图 7、10、13 以及 16 中的至少一个中示出的交叉峰中的至少一个的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱。在一些实施例中,本发明的木质素可具有包括图 5 中示出的光谱的 ^{13}C NMR 光谱。

[0085] 在一些实施例中,在 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱的一个或多个化学位移区域中本发明的木质素可具有 (+) 或可不具有 (-) 交叉峰。为了确定在 2D 光谱中存在或不存在信号,将 2D NMR 光谱的强度典型地设定成其中可区别真实信号和背景噪声的水平。噪音不具有作为交叉峰的资格。2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱中的化学位移区域可由 ^{13}C 维度中的 ^{13}C 化学位移范围 (ppm) 和 ^1H 维度中的 ^1H 化学位移范围 (ppm) 界定,其类似典型二维图的 x 和 y 坐标。举例来说,来自实例 1 的操作 2 的本发明木质素在 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱中在由 106.9ppm 到 107.45ppm 的 ^{13}C 化学位移范围和 5.74ppm 到 5.84ppm 的 ^1H 化学位移范围界定的化学位移区域处具有交叉峰(参见实例 7 的表 10)。相比之下,描述于实例 7 中的两个对比木质素在这个化学位移区域处不具有交叉峰,并且因此仅出于这个原因所指示的本发明木质素是独特的。一般来说,本发明木质素在实例 7 的表 10 中指示的任何化学位移区域处可具有 (+) 交叉峰或不具有 (-) 交叉峰。此外,本发明木质素在实例 7 的表 10 中指示的化学位移区域的任何组合处可具有 (+) 或可不具有 (-) 交叉峰。举例来说,本发明的木质素在 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱中在由 24.75ppm 到 25.25ppm 的 ^{13}C 化学位移范围和 2.7ppm 到 2.8ppm 的 ^1H 化学位移范围界定的化学位移区域处可具有 (+) 交叉峰,并且另外本发明的木质素在由 46.5ppm 到 47ppm 的 ^{13}C 化学位移范围和 2.86ppm 到 2.96ppm 的 ^1H 化学位移范围界定的化学位移区域中可不具有 (-) 交叉峰。可使用描述存在 (+) 或不存在 (-) 交叉峰的在实例 7 的表 10 中的化学位移区域的任何适合组合描述本发明的木质素。

[0086] 本发明的木质素的玻璃转移温度 (“Tg”) 可为约 40°C 或更高,并且最高 Tg 不特别受限制。本发明的木质素的 Tg 可为约 120°C 或更低,并且最低 Tg 不特别受限制。举例来说, Tg 可为约 40°C 或更高,例如,约 45°C 或更高,约 50°C 或更高,约 55°C 或更高,约 60°C 或更高,约 65°C 或更高,约 70°C 或更高,约 75°C 或更高,约 80°C 或更高,约 85°C 或更高,约 90°C 或更高,约 95°C 或更高,约 100°C 或更高,约 105°C 或更高,或约 110°C 或更高,约 115 或更高。可替代地或此外, Tg 可为约 120°C 或更低,例如,约 115°C 或更低,约 110°C 或更低,约 105°C 或更低,约 100°C 或更低,约 95°C 或更低,约 90°C 或更低,约 85°C 或更低,约 80°C 或更低,约 75°C 或更低,约 70°C 或更低,约 65°C 或更低,约 60°C 或更低,约 55°C 或更低,约 50°C 或更低,或约 45°C 或更低。Tg 可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举例来说, Tg 可为约 65°C 到约 75°C,约 55°C 到约 80°C,或约 75°C 到约 95°C。

[0087] 本发明的木质素的数均分子量 (“ M_n ”) 可为至少约 600g/mol,并且最大 M_n 不特别受限制。本发明的木质素的 M_n 可为小于约 1300g/mol,并且最小 M_n 不特别受限制。举例来说, M_n 可为至少约 600g/mol,例如至少约 650g/mol,至少约 700g/mol,至少约 750g/mol,至少约 800g/mol,至少约 850g/mol,至少约 900g/mol,至少约 950g/mol,至少约 1000g/mol,至少约 1050g/mol,至少约 1100g/mol,至少约 1150g/mol,至少约 1200g/mol,或至少约 1250g/mol。可替代地或此外, M_n 可为小于约 1300g/mol,例如,小于约 1250g/mol,小于约 1200g/mol,小于约 1150g/mol,小于约 1100g/mol,小于约 1050g/mol,小于约 1000g/mol,小于约 950g/mol,小于约 900g/mol,小于约 850g/mol,小于约 800g/mol,小于约 750g/mol,小于约 700g/mol,或小于约 650g/mol。 M_n 可受上述端点中的任何两个束缚,或可为开放范围。举

例来说, M_n 可为至少约 700g/mol, 约 800g/mol 到约 1100g/mol, 或约 950g/mol 或更小。

[0088] 本发明的木质素的重均分子量 (“ M_w ”) 可为至少约 1500g/mol, 并且最大 M_w 不特别受限制。本发明的木质素的 M_w 可为小于约 4300g/mol, 并且最小 M_w 不特别受限制。举例来说, M_w 可为至少约 1500g/mol, 例如, 至少约 1700g/mol, 至少约 1900g/mol, 至少约 2100g/mol, 至少约 2300g/mol, 至少约 2500g/mol, 至少约 2700g/mol, 至少约 2900g/mol, 至少约 3100g/mol, 至少约 3300g/mol, 至少约 3500g/mol, 至少约 3700g/mol, 至少约 3900g/mol, 或至少约 4100g/mol。可替代地或此外, M_w 可为小于约 4300g/mol, 例如, 小于约 4100g/mol, 小于约 3900g/mol, 小于约 3700g/mol, 小于约 3500g/mol, 小于约 3300g/mol, 小于约 3100g/mol, 小于约 2900g/mol, 小于约 2700g/mol, 小于约 2500g/mol, 小于约 2300g/mol, 小于约 2100g/mol, 小于约 1900g/mol, 或小于约 1700g/mol。 M_w 可受上述端点中的任何两个束缚, 或可为开放范围。举例来说, M_w 可为至少约 1700g/mol, 约 2300g/mol 到约 3100g/mol, 或小于约 3900g/mol。

[0089] 本发明的木质素的 Z 均 (“ M_z ”) 分子量可为至少约 6500g/mol, 并且最大 M_z 不特别受限制。本发明的木质素的 M_z 可为小于约 25000g/mol, 并且最小 M_z 不特别受限制。举例来说, M_z 可为至少约 6500g/mol, 例如, 至少约 7000g/mol, 至少约 7500g/mol, 至少约 8000g/mol, 至少约 8500g/mol, 至少约 9000g/mol, 至少约 9500g/mol, 至少约 10000g/mol, 至少约 10500g/mol, 至少约 11000g/mol, 至少约 11500g/mol, 至少约 12000g/mol, 至少约 14000g/mol, 至少约 16000g/mol, 至少约 18000g/mol, 至少约 18500g/mol, 至少约 19000g/mol, 至少约 19500g/mol, 至少约 20000g/mol, 至少约 20500g/mol, 至少约 21000g/mol, 至少约 21500g/mol, 至少约 22000g/mol, 至少约 22500g/mol, 至少约 23000g/mol, 至少约 23500g/mol, 至少约 24000g/mol, 或至少约 24500g/mol。可替代地或此外, M_z 可为小于约 25000g/mol, 例如, 小于约 24500g/mol, 小于约 24000g/mol, 小于约 23500g/mol, 小于约 23000g/mol, 小于约 22500g/mol, 小于约 22000g/mol, 小于约 21500g/mol, 小于约 21000g/mol, 小于约 20500g/mol, 小于约 20000g/mol, 小于约 19500g/mol, 小于约 19000g/mol, 小于约 18500g/mol, 小于约 18000g/mol, 小于约 16000g/mol, 小于约 14000g/mol, 小于约 12000g/mol, 小于约 11500g/mol, 小于约 11000g/mol, 小于约 10500g/mol, 小于约 10000g/mol, 小于约 9500g/mol, 小于约 9000g/mol, 小于约 8500g/mol, 小于约 8000g/mol, 小于约 7500g/mol, 或小于约 7000g/mol。 M_z 可受上述端点中的任何两个束缚, 或可为开放范围。举例来说, M_z 可为至少约 7500g/mol, 约 19000g/mol 到约 21500g/mol, 或小于约 10000g/mol。

[0090] 本发明的木质素的多分散指数 (“PDI”) 可为至少约 1, 并且最大 PDI 不特别受限制。本发明的木质素的 PDI 可为小于约 4, 并且最小 PDI 典型地是大于约 1。举例来说, PDI 可为至少约 1, 例如, 至少约 1.3, 至少约 1.5, 至少约 1.8, 至少约 2, 至少约 2.2, 至少约 2.4, 至少约 2.6, 至少约 2.8, 至少约 3, 至少约 3.2, 至少约 3.4, 至少约 3.6, 或至少约 3.8。可替代地或此外, PDI 可为小于约 4, 例如, 小于约 3.8, 小于约 3.6, 小于约 3.4, 小于约 3.2, 小于约 3, 小于约 2.8, 小于约 2.6, 小于约 2.4, 小于约 2.2, 小于约 2, 小于约 1.8, 小于约 1.5, 或小于约 1.3。PDI 可受上述端点中的任何两个束缚, 或可为开放范围。举例来说, PDI 可为至少约 2.2, 约 2 到约 3.6, 或约 2.2 或更小。

[0091] 本发明的木质素可特征为根据在此所披露的程序的解热 GC/MS。当经受所披露的解热条件时, 至少一部分木质素将分解成可通过 GC/MS 鉴别的更简单的分子。本发明的

木质素的独特特征中的一些可以这种方式在经受热解 GC/MS 时展示。参见例如在此的实例, 尤其实例 6 和表 8。当本发明的木质素经受在此所披露的热解 GC/MS 分析时, 可形成并且检测到不同化合物。这些化合物的量表示为在约 1min 到约 48min (例如约 1.5min 到约 47.5min) 的保留时间内 GC 色谱图中总积分峰面积的百分比。

[0092] 当本发明的木质素经受在此所披露的热解 GC/MS 分析时, 可形成并且检测到丁香酚 (具有在所披露的条件下是约 20.5min 到约 21.5min 的保留时间)。丁香酚的量可为至少约 2%, 并且最大量不特别受限制。丁香酚的量可为约 20% 或更小, 并且最小量不特别受限制。举例来说, 丁香酚的量可为约 2% 或更大, 例如, 约 3% 或更大, 约 4% 或更大, 约 5% 或更大, 约 6% 或更大, 约 7% 或更大, 约 8% 或更大, 约 9% 或更大, 约 10% 或更大, 约 11% 或更大, 约 12% 或更大, 约 13% 或更大, 约 14% 或更大, 约 15% 或更大, 约 16% 或更大, 约 17% 或更大, 约 18% 或更大, 或约 19% 或更大。可替代地或此外, 丁香酚的量可为约 20% 或更小, 例如, 约 19% 或更小, 约 18% 或更小, 约 17% 或更小, 约 16% 或更小, 约 15% 或更小, 约 14% 或更小, 约 13% 或更小, 约 12% 或更小, 约 11% 或更小, 约 10% 或更小, 约 9% 或更小, 约 8% 或更小, 约 7% 或更小, 约 6% 或更小, 约 5% 或更小, 约 4% 或更小, 或约 3% 或更小。丁香酚的量可受上述端点中的任何两个束缚, 或可为开放范围。举例来说, 丁香酚的量可为约 8% 或更大, 约 7% 到约 10%, 或约 21% 或更小。

[0093] 当本发明的木质素经受在此所披露的热解 GC/MS 分析时, 可形成并且检测到 4-甲基丁香酚 (具有在所披露的条件下是约 23.5min 到约 24.5min 的保留时间)。4-甲基丁香酚的量可为至少约 4%, 并且最大量不特别受限制。4-甲基丁香酚的量可为小于约 15%, 并且最小量不特别受限制。举例来说, 4-甲基丁香酚的量可为约 4% 或更大, 例如, 约 5% 或更大, 约 6% 或更大, 约 7% 或更大, 约 8% 或更大, 约 9% 或更大, 约 10% 或更大, 约 11% 或更大, 约 12% 或更大, 约 13% 或更大, 或约 14% 或更大。可替代地或此外, 4-甲基丁香酚的量可为约 15% 或更小, 例如, 约 14% 或更小, 约 13% 或更小, 约 12% 或更小, 约 11% 或更小, 约 10% 或更小, 约 9% 或更小, 约 8% 或更小, 约 7% 或更小, 约 6% 或更小, 或约 5% 或更小。4-甲基丁香酚的量可受上述端点中的任何两个束缚, 或可为开放范围。举例来说, 4-甲基丁香酚的量可为约 11% 或更小, 约 9% 到约 12%, 或约 14% 或更小。

[0094] 当本发明的木质素经受在此所披露的热解 GC/MS 分析时, 可形成并且检测到 4-乙烯基丁香酚 (具有在所披露的条件下是约 27min 到约 28min 的保留时间)。4-乙烯基丁香酚的量可为至少约 0.5%, 并且最大量不特别受限制。4-乙烯基丁香酚的量可为小于约 16%, 并且最小量不特别受限制。举例来说, 4-乙烯基丁香酚的量可为至少约 0.5%, 例如, 至少约 1%, 至少约 1.5%, 至少约 2%, 至少约 3%, 至少约 4%, 至少约 5%, 至少约 6%, 至少约 7%, 至少约 7.5%, 至少约 8%, 至少约 8.5%, 至少约 9%, 至少约 10%, 至少约 11%, 至少约 12%, 至少约 13%, 至少约 14%, 或至少约 15%。可替代地或此外, 4-乙烯基丁香酚的量可为小于约 16%, 例如, 小于约 15%, 小于约 14%, 小于约 13%, 小于约 12%, 小于约 11%, 小于约 10%, 小于约 9%, 小于约 8.5%, 小于约 8%, 小于约 7.5%, 小于约 7%, 小于约 6%, 小于约 5%, 小于约 4%, 小于约 3%, 小于约 2%, 小于约 1.5%, 或小于约 1%。4-乙烯基丁香酚的量可受上述端点中的任何两个束缚, 或可为开放范围。举例来说, 4-乙烯基丁香酚的量可为约 3% 或更大, 约 4% 到约 7%, 或约 14% 或更小。

[0095] 当本发明的木质素经受在此所披露的热解 GC/MS 分析时, 可形成并且检测到 4-烯

丙基丁香酚（具有在所披露的条件下是约 27.5min 到约 28.5min 的保留时间）。4-烯丙基丁香酚的量可为至少约 0.5%，并且最大量不特别受限制。4-烯丙基丁香酚的量可为小于约 8%，并且最小量不特别受限制。举例来说，4-烯丙基丁香酚的量可为至少约 0.5%，例如，至少约 1%，至少约 1.5%，至少约 2%，至少约 2.5%，至少约 3%，至少约 3.5%，至少约 4%，至少约 4.5%，至少约 5%，至少约 5.5%，至少约 6%，至少约 6.5%，至少约 7%，或至少约 7.5%。可替代地或此外，4-烯丙基丁香酚的量可为小于约 8%，例如，小于约 7.5%，小于约 7%，小于约 6.5%，小于约 6%，小于约 5.5%，小于约 5%，小于约 4.5%，小于约 4%，小于约 3.5%，小于约 3%，小于约 2.5%，小于约 2%，小于约 1.5%，或小于约 1%。4-烯丙基丁香酚的量可受上述范围中的任何两个束缚，或可为开放范围。举例来说，4-烯丙基丁香酚的量可为约 2.5% 或更大，约 2% 到约 4%，或约 7% 或更小。

[0096] 当本发明的木质素经受在此所披露的热解 GC/MS 分析时，可形成并且检测到顺-丙烯基丁香酚（具有在所披露的条件下是约 29min 到约 30min 的保留时间）。顺-丙烯基丁香酚的量可为至少约 0.25%，并且最大量不特别受限制。顺-丙烯基丁香酚的量可为小于约 3%，并且最小量不特别受限制。举例来说，顺-丙烯基丁香酚的量可为至少约 0.25%，例如，至少约 0.5%，至少约 0.75%，至少约 1%，至少约 1.25%，至少约 1.5%，至少约 1.75%，至少约 2%，至少约 2.25%，至少约 2.5%，或至少约 2.75%。可替代地或此外，顺-丙烯基丁香酚的量可为小于约 3%，例如，小于约 2.75%，小于约 2.5%，小于约 2.25%，小于约 2%，小于约 1.75%，小于约 1.5%，小于约 1.25%，小于约 1%，小于约 0.75%，或小于约 0.5%。顺-丙烯基丁香酚的量可受上述端点中的任何两个束缚，或可为开放范围。举例来说，顺-丙烯基丁香酚的量可为约 1% 或更大，约 0.75% 到约 1.75%，或约 1.5% 或更小。

[0097] 当本发明的木质素经受在此所披露的热解 GC/MS 分析时，可形成并且检测到反-丙烯基丁香酚（具有在所披露的条件下是约 31min 到约 32min 的保留时间）。反-丙烯基丁香酚的量可为至少约 3%，并且最大量不特别受限制。反-丙烯基丁香酚的量可为小于约 12%，并且最小量不特别受限制。举例来说，反-丙烯基丁香酚的量可为至少约 3%，例如，至少约 4%，至少约 5%，至少约 6%，至少约 7%，至少约 8%，至少约 9%，至少约 10%，或至少约 11%。可替代地或此外，反-丙烯基丁香酚的量可为小于约 12%，例如，小于约 11%，小于约 10%，小于约 9%，小于约 8%，小于约 7%，小于约 6%，小于约 5%，或小于约 4%。反-丙烯基丁香酚的量可受上述端点中的任何两个束缚，或可为开放范围。举例来说，反-丙烯基丁香酚的量可为至少约 5%，约 4% 到约 11%，或小于约 9%。

[0098] 当本发明的木质素经受在此所披露的热解 GC/MS 分析时，可形成并且检测到丁香基乙烯基酮（具有在所披露的条件下是约 35.9min 到约 36.3min 的保留时间）。丁香基乙烯基酮的量可为至少约 0.25%，并且最大量不特别受限制。丁香基乙烯基酮的量可为小于约 5%，并且最小量不特别受限制。举例来说，丁香基乙烯基酮的量可为至少约 0.25%，例如，至少约 0.5%，至少约 0.75%，至少约 1%，至少约 1.25%，至少约 1.5%，至少约 1.75%，至少约 2%，至少约 2.25%，至少约 2.5%，至少约 2.75%，至少约 3%，至少约 3.5%，至少约 4%，或至少约 4.5%。可替代地或此外，丁香基乙烯基酮的量可为小于约 5%，例如，小于约 4.5%，小于约 4%，小于约 3.5%，小于约 3%，小于约 2.75%，小于约 2.5%，小于约 2.25%，小于约 2%，小于约 1.75%，小于约 1.5%，小于约 1.25%，小于约 1%，小于约

0.75%，或小于约 0.5%。丁香基乙烯基酮的量可受上述端点中的任何两个束缚，或可为开放范围。举例来说，丁香基乙烯基酮的量可为约 0.5%或更大，约 0.75%到约 2%，或约 1.5%或更小。

[0099] 当本发明的木质素经受在此所披露的热解 GC/MS 分析时，可形成并且检测到二氢芥子醇（具有在所披露的条件下是约 37.5min 到约 38.5min 的保留时间）。二氢芥子醇的量可为至少约 0.1%，并且最大量不特别受限制。二氢芥子醇的量可为小于约 2%，并且最小量不特别受限制。举例来说，二氢芥子醇的量可为至少约 0.1%，例如，至少约 0.2%，至少约 0.3%，至少约 0.4%，至少约 0.5%，至少约 0.6%，至少约 0.7%，至少约 0.8%，至少约 0.9%，至少约 1%，至少约 1.2%，至少约 1.4%，至少约 1.6%，或至少约 1.8%。可替代地或此外，二氢芥子醇的量可为小于约 2%，例如，小于约 1.8%，小于约 1.6%，小于约 1.4%，小于约 1.2%，小于约 1%，小于约 0.9%，小于约 0.8%，小于约 0.7%，小于约 0.6%，小于约 0.5%，小于约 0.4%，小于约 0.3%，或小于约 0.2%。二氢芥子醇的量可受上述端点中的任何两个束缚，或可为开放范围。举例来说，二氢芥子醇的量可为约 0.2%或更大，约 1%到约 2%，或约 0.7%或更小。

[0100] 当本发明的木质素经受在此所披露的热解 GC/MS 分析时，可形成并且检测到芥子醛（具有在所披露的条件下是约 41.1min 到约 42.1min 的保留时间）。芥子醛的量可为至少约 0.25%，并且最大量不特别受限制。芥子醛的量可为小于约 5%，并且最小量不特别受限制。举例来说，芥子醛的量可为至少约 0.25%，例如，至少约 0.5%，至少约 0.75%，至少约 1%，至少约 1.25%，至少约 1.5%，至少约 1.75%，至少约 2%，至少约 2.25%，至少约 2.5%，至少约 2.75%，至少约 3%，至少约 3.5%，至少约 4%，或至少约 4.5%。可替代地或此外，芥子醛的量可为小于约 5%，例如，小于约 4.5%，小于约 4%，小于约 3.5%，小于约 3%，小于约 2.75%，小于约 2.5%，小于约 2.25%，小于约 2%，小于约 1.75%，小于约 1.5%，小于约 1.25%，小于约 1%，小于约 0.75%，或小于约 0.5%。丁香基乙烯基酮的量可受上述端点中的任何两个束缚，或可为开放范围。举例来说，芥子醛的量可为约 1%或更大，约 1.25%到约 2.25%，或约 1.75%或更小。

[0101] 当本发明的木质素经受在此所披露的热解 GC/MS 分析时，可形成并且检测到在质谱中在 107、77 以及 152 的 m/z 值下具有主要离子的在 GC 色谱图中的未鉴别的化合物（“107+77+152”）（这一未鉴别的化合物具有在所披露的条件下是约 16min 到约 17min 的保留时间）。未鉴别的化合物 107+77+152 的量可为至少约 0.01%，并且最大量不特别受限制。未鉴别的化合物 107+77+152 的量可为小于约 5%，并且最小量不特别受限制。举例来说，未鉴别的化合物 107+77+152 的量可为至少约 0.01%，例如，至少约 0.02%，至少约 0.03%，至少约 0.04%，至少约 0.05%，至少约 0.06%，至少约 0.07%，至少约 0.08%，至少约 0.09%，至少约 0.1%，至少约 0.11%，至少约 0.12%，至少约 0.13%，至少约 0.14%，至少约 0.15%，至少约 0.16%，至少约 0.17%，至少约 0.18%，至少约 0.19%，至少约 0.2%，至少约 0.4%，至少约 0.6%，至少约 0.8%，至少约 1%，至少约 1.2%，至少约 1.4%，至少约 1.6%，至少约 1.8%，或至少约 2%。可替代地或此外，未鉴别的化合物 107+77+152 的量可为小于约 2%，例如，小于约 1.8%，小于约 1.6%，小于约 1.4%，小于约 1.2%，小于约 1%，小于约 0.8%，小于约 0.6%，小于约 0.4%，小于约 0.2%，小于约 0.19%，小于约 0.18%，小于约 0.17%，小于约 0.16%，小于约 0.15%，小于约 0.14%，小于约 0.13%，小于

约 0.12%，小于约 0.11%，小于约 0.1%，小于约 0.09%，小于约 0.08%，小于约 0.07%，小于约 0.06%，小于约 0.05%，小于约 0.04%，小于约 0.03%，或小于约 0.02%。未鉴别的化合物 107+77+152 的量可受上述端点中的任何两个束缚，或可为开放范围。举例来说，未鉴别的化合物 107+77+152 的量可为至少约 0.02%，约 0.05% 到约 0.12%，或约 0.2% 或更小。

[0102] 本发明的木质素和木质素组合物可用于多种应用，包括（但不限于）作为燃料、增粘剂、酚醛树脂增量剂用于制造粒子板和胶合板、用于制造模制化合物、氨基甲酸酯和环氧树脂、抗氧化剂、控制释放剂、流动控制剂、水泥 / 混凝土混合、石膏板生产、石油钻探、一般分散、鞣制皮革、铺路、香草醛生产、二甲硫和二甲亚砷生产、酚系树脂中的酚取代、结合到聚烯烃掺合物、芳香族（酚）单体、额外混杂单体、碳纤维中、在溶液中金属螯合、凝胶形成的基础、聚氨基甲酸酯共聚物或其组合。

[0103] 本发明进一步由以下实例来说明，其中除非另外说明，否则所有份数和百分比是以重量计。应理解这些实例，虽然指示本发明的优选实施例，仅仅借助于说明提供并且不应以任何方式理解为限制。从以上论述和这些实例中，本领域普通技术人员可确定本发明的基本特征，并且在不背离其精神和范畴的情况下，可进行本发明的不同变化和修改以使本发明适于不同用途和条件。

实例

[0104] 在 25℃ 下在 DMSO-d₆ 中采集 NMR 光谱。在配备有 5mm QNP 探针使用反门控质子去耦序列的布鲁克阿万斯 (Bruker AVANCE) 500MHz 光谱仪上采集定量 ¹³C NMR 光谱（卡帕内马等人 (2004)，和卡帕内马和贾米勒等人 (2005)）。样品浓度是约 25%。在定量 ¹³C NMR 采集之前将乙酰丙酮铬 (III) (0.016M) 添加到 NMR 管中以提供所有核的完全弛豫。采集参数包括 90° 脉冲宽度，1.7s 的弛豫延迟，以及 1.2s 的采集时间。收集总共 20,000 个扫描。处理光谱并且根据卡帕内马等人 (2004) 和卡帕内马和贾米勒等人 (2005) 计算数据。

[0105] 在约 10% 的样品浓度下在配备有低温平台和布鲁克 5mm ID CPTCI (¹H/¹³C/¹⁵N/D) 低温探针的布鲁克阿万斯 IIII 950MHz 光谱仪上用 Z 轴梯度光谱仪采集 2D HSQC NMR 光谱。采集参数如下：使用 F2(¹H) 维度中的 2K 个数据点持续 72ms 的采集时间和 F1(¹³C) 维度中的 512 个数据点持续 5.36ms 的采集时间并且持续 4 小时 20 分钟的总实验时间采集 24 个暂态（每个区块的扫描数）。用 2K×2K 个数据点使用 Qsine 函数在两个维度中处理 2D 数据集。

[0106] 热解气相色谱质谱 (Py-GC/MS) 测量根据奥赫拉-阿霍 (Ohra-aho) 等人 (2013) 进行，其使用连接到 GC/MS 仪器（瓦里安 (Varian) 3800GC/2000MS）的热丝脉冲热解器（派若拉 (Pyrola) 2000, PyrolAB, 瑞典）。在自动超微天平（美国喜瑞都 CHAN 29 仪器公司 (CHAN 29 Instruments Inc. Cerritos, USA)）上精确称取约 100 μg 样品并且直接放置在热丝上，该热丝含有较小空腔。热解腔室维持在约 175℃ 下并且用氦气 22.7ml/min 吹扫以便将热解产物引导到含有分流衬管（瑞斯泰克 (Restek), 3.4mm×5.0×54）的气相色谱注射器中。使用维持在约 280℃ 下使用 1:18 的分流比的分流注射器。到约 580℃ 的最终热解温度的温度升高时间被设定成 8ms 并且总热解时间是 2s。使用毛细管柱 (J&W, DB-1701, 30m×0.25mm, 膜 1 μm)，使用以下温度程序：初始温度 100℃ (1min)，4℃ /min 增加速率到 265℃，并且在温度下保持 7.75min 来分离热解产物。氦气用作载气，使用约 1ml/min 的恒定流动速率。离

子阱质谱仪用于质量扫描范围是 m/z 46-399 (EI 70eV) 的化合物检测。离子阱和输送管温度分别被设定成约 180°C 和约 250°C。GC 色谱图在约 1min 到约 48min 的保留时间区内积分以获得总积分峰面积。GC 色谱图中这一保留时间内所考虑的特定峰然后单独地积分并且数据表示为 GC 色谱图中从约 1min 到约 48min 的总积分面积的百分比。换句话说,数据归一化为总积分峰面积,其中总积分峰面积表示 100%。针对每个样品进行两次平行测量(即,一式两份操作)。使用来自文献和商业 NIST05 库的数据鉴别形成的热解产物。未通过质谱分析鉴别的 GC 色谱图中的峰在此报告为主要离子的 m/z 值。例如,标记为“166+135”的未鉴别的化合物意指 GC 色谱图中的对应峰具有两个主要离子峰,一个在 m/z 166 处并且一个在 m/z 135 处。

[0107] 对于糖(例如木糖、葡萄糖等)和木质素的组成分析是根据通过引用以其全文结合在此的 NREL/TP-510-42618 进行。

[0108] 使用差示扫描量热法(DSC)如下进行玻璃化温度(T_g)测量。将木质素样品(约 5mg)一式两份称重到具有盖子的预先称重盘中并且放置在真空烘箱中于 40°C 下过夜。在从烘箱中移出盘时,将它们立即用样品压机气密封并且静置冷却。记录含有木质素的盘的重量并且从这减去盘皮重量以提供密封盘中干燥木质素的重量。负载盘并且在由以下步骤组成的程序上操作:(1)以 5°C/min 斜升到 105°C;(2)在 105°C 下等温 40min;(3)以 50°C/min 斜升到 200°C;(4)10°C/min 斜升到 250°C。

[0109] 通过尺寸排阻色谱(SEC)遵循在邦伯格(Baumberger)等人(2007)中发现的通用程序测定分子量(M_w 、 M_n 、 M_z)和多分散指数(PDI)。更确切地说,在配备有安捷伦折射率(RI)和紫外线(UV)检测器的安捷伦 1260 超 HPLC 上进行 SEC 分析,其中 UV 被设定成 280nm。柱集使用三个磺化聚苯乙烯-二乙烯基苯 PSS MCX 柱(前置柱、1000 Å 柱、以及 100 000 Å 柱),所有都可购自聚合物标准品服务公司(Polymer Standards Service)。移动相是一种碱性水溶液(0.1M NaOH),并且流动速率是约 0.4mL/min 到 1mL/min。该方法使用在 891g/mol 到 65,400g/mol 范围内的六种不同的聚苯乙烯标准物。以约 1mg/mL 的浓度进行每次注射。

实例 1

[0110] 这个实例展示了用于萃取本发明的木质素的技术。

[0111] 将包含硬木的生物质与水混合以形成一种浆料。使该浆料在约 170°C 到 245°C 的温度和约 35 巴到 62 巴的压力下反应约 1 分钟到 120 分钟的时段。将反应混合物冷却到小于 100°C 并且减压到小于 10 巴。然后使用压滤机过滤冷却并且减压的反应混合物。收集固体并且用水再浆化。然后根据一组条件进一步处理一部分浆料(“操作 1”),并且然后根据不同组的条件进一步处理另一部分浆料(“操作 2”)。

[0112] 在操作 1 中,以约 230kg/h 到约 270kg/h 的速率在环境条件下泵送该浆料,同时使具有约 360°C 到约 600°C 的温度和约 200 巴到约 600 巴的压力的亚临界、近临界或超临界水与该浆料在约 535kg/h 到约 570kg/h 的速率下接触。

[0113] 在操作 2 中,以约 160kg/h 到约 200kg/h 的速率在环境条件下泵送该浆料,同时使具有约 360°C 到约 600°C 的温度和约 200 巴到约 600 巴的压力的亚临界、近临界或超临界水与该浆料在约 485kg/h 到约 505kg/h 的速率下接触。

[0114] 在操作 1 和 2 二者中,将所得反应混合物冷却到环境条件,并且使该混合物经受压

滤,并且然后空气干燥固体并且研磨(尺寸减小)。来自操作 1 和 2 的固体的组成报告在表 1 中。

表 1- 来自操作 1 和 2 的固体的组成分析

	木糖 (%)	葡萄糖 (%)	木质素 (%)
操作 1	0.8	48.1	48.3
操作 2	0.64	40.8	53.9

[0115] 来自操作 1 和 2 的干燥并且研磨的固体然后用四种不同萃取溶剂中的每一种萃取:

1. 氢氧化钠水溶液(按重量计 1% NaOH)
2. 二噁烷/水溶液(按体积计 96% 二噁烷)
3. 二噁烷/水溶液(按体积计 90% 二噁烷)
4. 丙酮/水溶液(按体积计 90% 丙酮)。

[0116] 如下进行来自操作 1 和 2 的固体的萃取:对于碱性溶液 1,连续搅拌固体 3 小时,并且对于有机水溶液 2-4,充分萃取固体。所有萃取都在环境条件下(约 20℃在约 1 个大气压下)进行,并且固体与溶剂的比率保持恒定为约 1 比 10。在萃取之后,通过离心分离所得混合物。将碱性溶液 1 酸化到约 2 的 pH 以使木质素沉淀,并且洗涤沉淀的木质素以移出酸并且在真空下在约 45℃下干燥到恒重。通过含水有机溶剂 2-4 萃取的木质素通过在约 40℃下在真空下蒸发溶剂到干燥来回收。

[0117] 实验示出用二噁烷/水(90%)萃取的样品典型地具有比二噁烷:水(96%)更高的萃取率,并且因此二噁烷/水(90%)溶剂用于获得表 2 中列出的结果。

在萃取之后来自操作 1 和 2 的固体的组成报告在表 2 中。

表 2- 在木质素萃取之后所萃取木质素和对应残余物的组成分析。

	木聚糖 (%)	葡聚糖 (%)	木质素 (%)
DL-操作 1	0.61	0.85	87.76
DL-操作 2	0.59	1.14	86.63
NaL-操作 1	0.29	0.41	90.92
NaL-操作 2	0.21	0.82	91.29
RDL-操作 1	0.88	76.4	17.2
RDL-操作 2	0.74	76.3	16.2
RnaL-操作 1	0.65	73.5	16.4
RnaL-操作 2	0.55	72.8	16.7

DL- 二噁烷木质素 ;NaL- 碱木质素 ;RDL- 在二噁烷萃取之后的残余物,RnaL- 在碱萃取之后的残余物

[0118] 重要的是注意在表 1 和 2 中呈现的所鉴别组分的总和不总计为 100%。然而,这一现象对于许多木质素制剂(甚至对于天然木质素)是典型的,但典型地未在科学文献中论述。一种可能的解释可为在某种程度上低估了克拉松木质素的量,因为这些木质素的核磁共振(NMR)光谱(图 4 和 5,参见实例 2)未显示除糖以外的任何杂质,以与湿化学数据非常类似的量。因此,我们建议根据方程式 1,至少对于硬木物种,评估木质素的纯度:

木质素纯度 = 100 - 灰分 - 碳水化合物 (方程式 1)

[0119] 表 3 说明操作 1 和 2 的木质素萃取率。萃取率定义为：

$$\text{萃取率} = 100 \times \frac{\text{从样品分离的重量}}{\text{总样品重量}}$$

[0120] 表 3 中还示出了基于样品中所含有的木质素的量的木质素萃取率 (这示出为“SHR 中的每一木质素”)：

$$\text{SHR 中的每一木质素} = 100 \times \frac{\text{从样品分离的真实木质素的重量}}{\text{样品中含有的木质素的重量}}$$

表 3- 基于原始起始物质和木质素含量的萃取率

萃取率	操作 1			操作 2		
	(90%) 二噁烷 (%)	(90%) 丙酮 (%)	(1%) NaOH (%)	(90%) 二噁烷 (%)	(90%) 丙酮 (%)	(1%) NaOH (%)
每 SHR 平均值	40.6	22.1	39.1	49.3	31.1	45.4
SHR 中的每一木质素*	81.8	44.5	78.9	89.6	56.5	82.5
萃取残余物中的木质素 (SHR%)	21.0	51.5	20.5	15.2	43.5	16.9
木质素的总闭合	102.8	96	99.4	104.8	100.0	99.4
固体的总闭合	100.0	99.8	97.5	100.0	99.3	N/A

* 通过方程式 1 校正木质素纯度

[0121] 在有机溶剂萃取的情况下物料平衡结果示出了非常好的固体闭合。对于 NaOH 萃取闭合略微较低, 因为萃取材料的一部分可能不通过酸化沉淀。然而, 这个量不高。此外, 当通过方程式 1 估计木质素纯度时木质素的物料平衡也相当好 (当克拉松木质素值用于萃取的木质素纯度时物料平衡较低)。此外, 这指示通过 NaOH 溶液萃取, 但不通过酸沉淀的有机材料主要是糖来源 (例如未洗涤单体和 / 或低聚糖)。

实例 2

[0122] 这一实例展示本发明的木质素的核磁共振光谱。这一实例还比较本发明的木质素与常规木质素。

[0123] 用 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 分析实例 1 中制备的二噁烷萃取的木质素 (图 4), 并且用定量 ^{13}C NMR 技术测量来自实例 1 中的操作 2 的 NaOH 萃取的木质素 (图 5)。二维 NMR (例如 HSQC) 是鉴别复杂木质素样品中的不同木质素部分的非常强大的工具, 因为它提供了良好的信号分散并且允许相比其他 NMR 技术更可靠的检测信号的指定。然而, 常规 HSQC 方法典型地不是定量的, 并且因此由定量 ^{13}C NMR 分析补充以便进行全面木质素表征。

[0124] 二噁烷和 NaOH 萃取的木质素的 HSQC 光谱示出存在大量天然木质素子单元 (图 4 和 5)。根据通过湿化学法的糖分析 (参见, 例如, 表 2), 萃取木质素中糖的量非常低。值得注意的, 末端还原糖部分的量与内部糖单元的量是可比较的。糖片段可能经由苄醚键连接到木质素。

[0125] 重要地, 检测到仅少量松柏醇类型结构和少量或无乙烯基醚结构 (结构 29, 图 1)。基于使用模型化合物的实验 (江原 (Ehara) 等人 (2002)) 推测这些部分是在超临界水水解

下的木质素降解的产物。少量松柏醇结构和少量或不存在乙烯基醚结构暗示这些部分（如果形成）在使用的反应条件下可能不稳定并且可能经历进一步转化。

[0126] 在 2D 光谱中检测到新形成的木质素部分的信号，并且根据目前已知的最佳信息指定信号。一些信号被指定为缩合的烷基-芳基结构和芪部分。此外，存在大量含氧脂肪族、烯烃以及芳香族类型的新形成的木质素结构。信号可来源于所获得的木质素，尽管设想这些信号中的一些可来源于杂质或原始生物质原料（例如树皮或其他木材废料）的其他组分。萃取木质素的 HSQC 光谱（图 5）与其他工业木质素的光谱（卡帕内马等人（2001））的比较示出显著差异，尽管不是在所有情况下所有信号都可明确指定。

[0127] 表 4 报告本发明的木质素与其他典型硬木工业木质素（硫酸盐和有机溶剂）和桦树磨制木质素（MWL）相比的主要官能团。桦树 MWL 可用作天然硬木木质素的模型。

表 4- 木质素的结构特性。数据表示每 100 个芳香族单元（可被认为是 mol%）。

部分	本发明木质素*		参比木质素			
	操作 1 (每 100 个 Ar 的单元 数)	操作 2 (每 100 个 Ar 的单元数)	¹ 桦树 硫酸盐	¹ 蓝桉 硫酸盐	² 混合 HW Alcell	² 桦树 MWL 木质素
总 CO	14	17	9	14	35	12
非共轭 CO	5	6	4	5	16	3
共轭 CO	9	11	5	9	19	9
总 COOR	18	19	20	18	19	4
脂肪族 COOR	14	15	18	16	15	3
共轭 COOR	4	4	2	2	4	1
总 OH	121	120	107	128	104	150
脂肪族 OH	60	58	27	51	32	129
伯 OH	34	29	23	29	18	73
仲 OH	26	29	3	22	14	56
酚 OH	61	62	80	77	72	20
S/G 比率	1.13	1.29	1.7	2.5	1.3	3.02
ArH	207	203	172	191	209	209
缩合度**	40	41	65	37	33	16
β -O-4	20	18	2	12	8	66
β - β	4	4	3	2	3	11
β -5	2	2	2	1	3	2
OCH ₃	121	117	141	141	117	177
含氧脂肪族	117	113	86	110	94	260
饱和脂肪族	54	51	NR	NR	96	15
糖（大约）	1	1	4	1	<1	NR

* 根据实例 1 的氢氧化钠溶液萃取获得本发明木质素

** 在 G 芳环的 2,5 以及 6 位置和 S 环的 2,6 位置处取代 (图 1)

1 :来自卡帕内马和贾米勒等人 (2005),和柏林和巴拉克辛 (2014) 的公开数据

2 :来自柏林和巴拉克辛 (2014) 的公开数据

NR :未报告

[0128] 如表 4 中所描述,许多技术方法显著降解并且改变天然木质素的结构,如通过以下所说明:(1) 一般来说脂肪族 OH 基团 (尤其仲 OH 基团)、 β -O-4 和 β - β 键以及含氧脂肪族部分的量的减少 (和分子量的减少),以及 (2) 酚 OH、COOR 和 CO 官能团、饱和脂肪族部分的量和缩合度 (典型地由于芳环中 C-C 键的形成和累积) 增加。此外,可观察到从不同硬木物种获得的硫酸盐木质素内的显著结构差异。因此,工业木质素的结构典型地不仅取决于方法类型,而且还取决于原料来源。

[0129] 本发明的木质素与其他工业木质素 (甚至蓝桉硫酸盐木质素,其是最少降解的参比工业木质素) 相比显著较少降解。这一较低降解水平,连同基于 2D NMR 数据的本发明木质素与常规工业木质素之间的定性差异指示本发明木质素是一种特定并且独特类型的工业木质素。较低的木质素降解程度,并且因此较低的木质素异质性典型地表明相对较高的木质素反应性。从实例 1 的操作 1 和 2 (类似但不同处理条件) 的固体萃取的木质素之间的差异是非常细微的。二噁烷萃取的木质素与 NaOH 萃取的木质素相当类似,但用 90% 丙酮萃取的木质素代表比 NaOH 和二噁烷萃取的木质素更多降解的木质素部分。

实例 3

[0130] 这个实例展示使用不同萃取溶剂的木质素萃取率。萃取程序与如实例 1 中所描述类似。

[0131] 将无任何干燥或研磨的来自实例 1 中的操作 2 的润湿固体用水洗涤 (“操作 2 润湿”) 并且然后用图 6 中示出的溶剂,即含 40% 乙醇的水、含 50% 乙醇的水、含 60% 乙醇的水、含 99% 甲醇的水、含 90% 丙酮的水以及含 1wt% 氢氧化钠的水 (除非另外指示,否则所有都是体积%) 萃取。

[0132] 将操作 2 的干燥并且尺寸减小的未洗涤固体 (“操作 2 干燥”) 用图 6 中示出的溶剂,即含 70% 乙醇的水、含 90% 丙酮的水、含 1wt% 氢氧化钠的水以及含 90% 二噁烷的水 (除非另外指示,否则所有都是体积%) 萃取。

[0133] 不同溶剂萃取的产率报告在图 6 中。

实例 4

[0134] 这个实例说明使用不同溶剂萃取的本发明的木质素的结构特性。萃取程序与如实例 1 中所描述类似。

[0135] 表 5 报告使用不同溶剂萃取的本发明的木质素的主要官能团。标题为 “NaOH” 的列对应于实例 1 中的操作 2,并且报告与表 4 中报告的数据相比大致相同的数据。

表 5. 木质素的结构特性. 数据表示每 100 个芳香族单元 (可被认为是 mol%)。

部分	NaOH*	丙酮 90%**	MeOH 99%*	EtOH 70%*
产率 (SHR 木质素%)	85	79.5	58.7	63.5
Tg	91.8	79.9	75.7	66.4
总 CO	17	21	24	19
非共轭 CO	6	10	10	8
共轭 CO	11	11	14	11
总 COOR	19	7	11	10
脂肪族 COOR	15	6	9	8
共轭 COOR	4	1	2	2
总 OH	120	117	†128	†119
脂肪族	58	47	†51	†51
伯	29	27	†25	†29
仲	29	20	†26	†22
酚	62	70	77	68
S/G 比率	1.29	1.30	1.23	1.31
ArH	203	205	207	208
缩合度	41	38	38	35
β-O-4	18	15	11	14
β-β	4	4	5	4
β-5	3	3	4	3
OCH ₃	117	117	116	120
含氧脂肪族	113	93	†98	†116
饱和脂肪族	51	53	53	54
糖 (大约)	≤ 1	≤ 1	3	3
Mn	1199	997	778	ND
Mw	4169	2450	1683	ND
Mz	21243	9969	6849	ND
PDI	3.48	2.46	2.16	ND

* 来自实例 1 的操作 2 的干燥并且尺寸减小固体的萃取

** 实例 3 的“操作 2 润湿”固体的萃取

ND :未测定

†针对糖含量校正值,如这个实例中所描述;NaOH 和丙酮萃取的样品未校正,因为糖含量低。

[0136] 在 NMR 光谱中工业木质素有时含有明显量的碳水化合物,并且这些信号可与某些官能团(例如,不同类型的 OH 部分和含氧脂肪族部分)的信号略微重叠。因此有时需要针对这一糖含量校正。在未乙酰化木质素的光谱中,糖信号与 S-2,6 的强信号部分重叠。然而,在乙酰化之后,碳水化合物的 C-1 信号向高场位移并且可从木质素信号分离。糖的总量可从乙酰化木质素的 ¹³C NMR 光谱中的约 99ppm 到 102ppm 下的积分估计。这些值与通过使

用湿化学法的糖分析获得的值非常一致。可如下进行针对糖含量的校正：

$$\text{OHpr-cor} = \text{OHpr-糖} \times \text{己糖}\% / 100$$

$$\text{OHsec-cor} = \text{OHsec-2 糖}$$

$$\text{含氧脂肪族} = \text{I}(90-58)\text{cor} = \text{I}(90-58) - \text{糖} \times (4\% \text{ Xyl} + 5\% \text{ 己糖}) / 100$$

其中“OHpr-cor”是针对糖含量校正的伯脂肪族 OH 基团的量，“OHpr”是未针对糖含量校正的伯脂肪族 OH 基团的量，“糖”是每 100 个 Ar，木质素样品中的糖的量，“己糖%”是每一总糖含量，糖中的己糖百分比，“% Xyl”是每一总糖含量，糖中的木聚糖百分比，“OHsec-cor”是针对糖含量校正的仲脂肪族 OH 基团的量，“OHsec”是未针对糖含量校正的仲脂肪族 OH 基团的量，“含氧脂肪族”是木质素中含氧脂肪族碳原子的量，“I(90-58)cor”是针对糖含量校正的约 90ppm 到 58ppm 下的积分，并且“I(90-58)”是未针对糖含量校正的 90ppm 到 58ppm 下的积分。

实例 5

[0137] 这个实例展示对比木质素的核磁共振光谱学。

[0138] 表 6 和 7 报告存在于对比木质素中的不同部分的量。某些数据获自表 6 和 7 中指示的出版物。柯兰木质素和碱甘蔗渣木质素获自总部设于瑞士洛桑的国际木质素研究所 (ILI)，并且碱木质素购自西格玛 - 奥德里奇。使用在此所披露的实验技术对柯兰、碱甘蔗渣以及碱木质素进行 NMR 测量。

表 6. 对比木质素的结构特性。数据表示每 100 个芳香族单元（可被认为是 mol%）。

部分	¹ 巨桉 MWL	² 巨桉硫酸盐	³ 蓝桉硫酸盐残余	³ 巨桉硫酸盐残余	³ 桦树硫酸盐残余	⁴ 松树硫酸盐残余
总 CO	12	12	NR	NR	NR	NR
非共轭 CO	3	4	NR	NR	NR	NR
共轭 CO	9	8	NR	NR	NR	NR
总 COOR	5	16	24	19	33	41
脂肪族 COOR	3	13	22	17	30	37
共轭 COOR	2	3	2	2	3	4
总 OH	141	119	162	143	123	127
脂肪族	122	39	123	78	56	55
伯	69	24	71	43	28	36
仲	53	15	52	35	28	19
酚	19	80	39	65	67	72
S/G 比率	2.0	1.4	2.3	1.1	1.3	
ArH	215	186	194	197	162	210
缩合度	21	55	37	52	82	90
β -O-4	61	5	37	21	3	5
β - β	6	3	7	6	6	2.5
β -5	3	2	1	4	4	4
OCH ₃	160	125	155	129	124	98
含氧脂肪族	230	79	221	161	123	114
饱和脂肪族	NR	NR	NR	NR	NR	NR
糖 (大约)	<1	NR	7	11	7	NR

NR :未报告

1 :来自巴拉克辛等人 (2008), 和卡帕内马和贾米勒等人 (2005) 的公开数据

2 :来自卡帕内马和贾米勒等人 (2005), 和柏林和巴拉克辛 (2014) 的公开数据

3 :来自巴拉克辛等人 (2008), 和卡帕内马和贾米勒等人 (2005) 的公开数据

4 :来自巴拉克辛等人 (2008) 的公开数据

表 7. 对比木质素的结构特性. 数据表示每 100 个芳香族单元 (可被认为是 mol%)。

部分	¹ 云杉 MWL	² 松树硫酸盐	² 引杜林 AT	² 花旗松 OS	柯兰	碱甘蔗渣	碱木质素
总 CO	21	11	12	20	16	18	12
非共轭 CO	5	4	5	7	7	7	6
共轭 CO	14	7	7	13	9	11	6
总 COOR	5	21	16	6	21	36	20
脂肪族 COOR	4	20	15	5	17	26	16
共轭 COOR	1	1	1	1	4	10	4
总 OH	138	108	118	118	122	95	117
脂肪族	107	34	51	37	53	38	57
伯	68	23	32	27	35	17	37
仲	39	11	19	10	18	21	20
酚	31	74	67	81	69	57	60
S/G 比率	NA	NA	NA	NA	NA	0.51	NA
ArH	260	218	235	NR	218	207	226
缩合度	38	82	65	73	82	59	74
β -O-4	45	3	7	5	5	2	8
β - β	4	5	4	1	3	1	3
β -5	9	3	4	3	2	1	3
OCH ₃	95	81	80	85	84	89	78
含氧脂肪族	215	72	94	86	77	55	91
饱和脂肪族	NR	NR	68	62	65	103	69
糖 (大约)	NR	NR	1	NR	1	1	1

NR :未报告

NA :不可适用

1 :来自柏林和巴拉克辛 (2014), 和卡帕内马和卡德拉等人 (2005) 的公开数据

2 :来自柏林和巴拉克辛 (2014) 的公开数据

实例 6

[0139] 这个实例展示由使本发明和对比木质素经受热解, 随后通过 GC/MS 分析所得化合物获得的数据。

[0140] 将 GC 色谱图中的所有积分峰的峰面积总和归一化为 100%。归于每个单独积分峰的总面积的百分比报告在表 8 和 9 中。表 8 报告通过 GC/MS 鉴别的化合物的数据, 并且表 9 报告未鉴别的化合物的主要离子。值呈百分比形式。表 8 和 9 中的木质素如下缩写: RT-GC 色谱图中的保留时间; 操作 2- 来自实例 1 中的操作 2 的 NaOH 萃取的木质素; AKL- 白杨硫酸盐木质素; ASL- 白杨碱木质素; SE- 蒸汽喷发木质素 (来自 ILI); LS- 木质素磺酸盐 (西格马 / 奥德里奇); PSL- 松树碱木质素; RAHL- 俄罗斯工业酸水解木质素。StDev 是所有木质素类型中每种鉴别化合物或未鉴别化合物的报告值的平均标准差。

[0141]

表 8. 本发明和对比物质素的热解 GC/MS 中的所鉴别化合物值是从约 1 min 到约 48 min 的保留时间 GC 色谱图中的每个经鉴别峰向 GC 色谱图中的总面积贡献的百分比 (%)。

RT	所鉴别化合物	本发明			比较						
		操作 2	AKL	ASL	SE	阿尔希 尔	柯兰	LS	PSL	RAHL	Stdv
3.089	甲苯	0.08	0.16	0.11	0.23	0.09	0.20	0.00	0.09	0.22	0.02
4.349	X,X-二甲苯	0.03	0.09	0.07	0.09	0.06	0.11	0.00	0.10	0.08	0.01
4.991	苯乙烯	0.02	0.01	0.02	0.03	0.03	0.02	0.01	0.00	0.03	0.01
10.909	苯酚	0.28	0.51	0.51	6.28	0.22	1.21	0.36	0.94	0.46	0.04
11.684	愈创木酚	3.88	6.78	5.67	9.55	2.83	27.20	9.14	18.85	3.93	0.40
12.424	2-甲基苯酚	0.23	0.38	0.28	0.54	0.22	0.77	0.17	0.69	0.34	0.01
13.061	X,X-二甲苯苯酚	0.05	0.10	0.07	0.11	0.05	0.18	0.00	0.18	0.00	0.01
13.576	4-甲基苯酚	0.41	0.39	0.32	0.57	0.34	1.02	0.17	0.90	0.48	0.03
13.895	X-甲基愈创木酚	0.40	0.68	0.49	0.62	0.32	1.64	0.28	1.12	0.27	0.02
14.594	3-甲基愈创木酚	0.05	0.13	0.09	0.13	0.04	0.26	0.09	0.18	0.08	0.01
14.874	4-甲基愈创木酚	5.12	2.86	2.21	1.97	4.43	7.17	1.07	8.87	5.17	0.05
15.111	X,X-二甲苯苯酚	0.16	0.18	0.15	0.26	0.16	0.45	0.09	0.34	0.30	0.03
16.936	3-乙基愈创木酚	0.39	0.29	0.19	0.19	0.38	0.59	0.06	0.56	0.32	0.01
17.526	4-乙基愈创木酚	0.71	0.66	0.67	0.64	0.58	2.15	0.40	2.28	0.61	0.11
19.233	4-乙基苯酚	0.26	0.17	0.15	0.20	0.14	0.17	0.13	0.22	0.14	0.02
19.314	3-甲氧基儿茶酚	0.70	2.20	0.81	0.60	0.84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11
19.381	4-乙基愈创木酚	5.65	5.32	5.15	5.77	4.55	12.74	7.23	12.44	2.94	0.19
20.11	丁子香酚	0.90	0.41	0.39	0.50	0.82	0.97	1.35	1.07	0.58	0.02

RT	所鉴别化合物	本发明	比较								
		操作 2	AKL	ASL	SE	阿尔希 尔	柯兰	LS	PSL	RAHL	StDev
20.231	4-丙基愈创木酚	0.16	0.09	0.06	0.07	0.16	0.31	0.09	0.33	0.13	0.01
20.772	儿茶酚	0.18	0.35	0.08	0.19	0.13	1.51	0.01	0.89	0.31	0.16
20.91	丁香酚	9.12	21.95	17.94	19.93	8.64	0.94	1.96	0.00	1.47	0.33
21.857	顺-异丁子香酚	0.51	0.24	0.23	0.32	0.46	0.72	1.33	0.73	0.23	0.03
21.892	3-甲基儿茶酚	0.10	0.06	0.01	0.12	0.13	0.30	0.00	0.18	0.00	0.03
22.186	x-二甲氧基苯酚	1.01	0.78	0.39	0.35	1.15	0.00	0.00	0.00	0.30	0.03
23.226	4-甲基儿茶酚	0.08	0.01	0.00	0.04	0.05	0.40	0.00	0.24	0.14	0.06
23.523	反-异丁子香酚	2.72	1.18	1.16	1.71	2.42	3.80	6.10	3.58	1.35	0.08
23.7	4-甲基丁香酚	10.83	6.85	5.13	3.92	11.74	0.06	0.23	0.00	1.32	0.09
24.183	香草醛	2.46	1.46	3.87	1.36	2.37	4.62	1.02	9.64	2.44	0.13
24.696	未鉴别的愈创木基结构 C10H10O2	0.58	0.38	0.34	0.53	0.37	0.30	0.29	0.19	0.21	0.02
25.028	未鉴别的愈创木基结构 C10H10O2	0.19	0.05	0.07	0.12	0.10	0.16	0.31	0.14	0.14	0.02
25.888	4-乙基丁香酚	1.85	1.91	1.95	1.82	1.85	0.00	0.09	0.00	0.25	0.08
25.929	高香草醛	1.25	1.27	2.87	1.24	0.82	4.44	1.91	8.96	1.75	0.09
26.578	乙酰愈创木酚	1.08	1.20	1.01	1.12	0.84	2.27	0.65	3.98	0.89	0.06
27.633	4-乙烯基丁香酚	6.78	9.61	8.28	9.05	8.35	0.16	0.91	0.00	0.60	0.10
28.03	愈创木基丙酮	0.50	0.61	1.61	1.60	0.72	3.05	8.84	5.61	0.93	0.14
28.112	4-烯丙基丁香酚	3.34	1.27	1.37	2.03	3.61	0.00	0.00	0.00	0.17	0.07
28.999	丙愈创木酚	0.17	0.15	0.09	0.12	0.14	0.32	0.21	0.47	0.18	0.01

RI	所鉴别化合物	本发明	比较								
		操作 2	AKL	ASL	SE	阿尔希 尔	柯兰	LS	PSL	RAHL	SiDev
29.376	愈创木基乙炔基酚	0.63	0.31	0.26	0.27	0.47	0.68	0.29	0.66	0.35	0.02
29.409	4-(羟基丙-2-烯基)愈创木 酚	0.46	0.29	0.27	0.18	0.33	1.09	0.58	1.21	0.50	0.02
29.589	顺-丙烯基丁香酚	1.20	0.47	0.47	0.77	1.18	0.00	0.22	0.00	0.00	0.05
30.818	未鉴别的丁香基结构 C ₁₁ H ₁₂ O ₃	1.24	0.27	0.24	0.55	0.81	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
31.052	未鉴别的丁香基结构 C ₁₁ H ₁₂ O ₃	0.33	0.06	0.03	0.16	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
31.332	反-丙烯基丁香酚	7.47	2.33	2.40	4.36	7.71	0.00	0.78	0.00	0.30	0.16
31.536	二氢松柏醇	0.21	0.05	0.03	0.38	0.19	3.79	1.95	1.74	0.46	0.13
32.124	丁香醛	7.84	3.78	9.28	2.59	8.06	0.00	0.17	0.00	0.48	0.30
32.325	顺-松柏醇	0.12	0.07	0.06	0.21	0.09	0.42	0.09	0.10	0.00	0.03
33.28	高丁香醛	3.19	2.11	5.72	2.14	2.86	0.00	0.81	0.00	0.22	0.08
33.914	乙酰丁香酚	2.82	4.31	3.48	2.29	2.69	0.00	0.20	0.00	0.64	0.12
34.535	反-松柏醇	0.38	0.31	0.16	1.03	0.41	1.16	0.12	0.23	0.11	0.15
34.995	丁香基丙酮	0.80	0.58	2.23	2.16	1.91	0.00	1.05	0.00	0.00	0.04
35.167	松柏醛	0.40	0.46	0.00	0.19	0.44	1.11	1.30	0.00	0.38	0.06
35.878	丙丁香酚	0.56	0.43	0.24	0.28	0.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
36.249	丁香基乙炔基酚	1.31	0.33	0.38	0.30	0.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
36.335	4-(羟基-丙-2-烯基)丁香 酚	0.71	0.34	0.29	0.20	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01

RT	所鉴别化合物	本发明	比较								
			AKL	ASL	SE	阿尔希 尔	柯兰	LS	PSL	RAHL	SiDev
		操作 2									
38.199	二氢芥子醇	0.54	0.11	0.09	0.33	0.47	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
38.795	顺-芥子醇	0.29	0.00	0.00	0.24	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07
41.068	反-芥子醇	0.55	0.08	0.07	0.68	0.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09
41.424	芥子醛	1.43	0.21	0.22	0.47	1.21	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08

表 9. 本发明和对比本质的热解 GC/MS 中质谱中的未鉴别的峰, 值是从约 1 min 到约 48 min 的保留时间 GC 色谱图中的每个未鉴别的峰向 GC 色谱图中的总面积贡献的百分比 (%)。

RT	未鉴别的峰	本发明	比较								
		操作 2	AKL	ASL	SE	阿尔希尔	柯兰	LS	PSL	RAHL	SDDev
1.558	47+48	0.00	1.03	0.00	0.00	0.00	0.96	13.62	0.00	0.00	0.14
1.756	47+62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	13.64	0.00	0.00	0.17
2.496	55+96,57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.68	94+65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3.061	94+79	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	1.22	0.00	0.00	0.05
4.376	55+84	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14	0.00	0.54	0.00
7.124	126+79	0.00	0.21	0.00	0.00	0.00	0.17	1.19	0.00	0.00	0.19

RT	未鉴别的峰	本发明	比较								
			AKI	ASL	SE	阿尔希尔	柯兰	LS	PSL	RAHL	SDev
		操作 2									
10.067	112+84	0.00	0.08	0.08	0.06	0.03	0.10	0.21	0.16	0.10	0.01
10.257	112+74	0.00	0.14	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
10.325	136+121	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.04	0.00
10.394	94+66, 98+69	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.02
10.515	126+111	0.00	0.07	0.11	0.00	0.00	0.15	0.11	0.23	0.00	0.02
12.281	61	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.20	0.06
12.556	138+95	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.39	0.17	0.00	0.03
12.563	119+134	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
14.839	98+68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.33	0.18
15.358	152+137	0.02	0.20	0.10	0.24	0.03	0.79	0.14	0.67	0.00	0.03
15.373	152+121	0.03	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16.408	139+152	0.15	0.13	0.13	0.11	0.15	0.00	0.00	0.34	0.12	0.01
16.296	107+77+152	0.08	0.15	0.13	0.15	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16.437	107+122	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.04	0.23	0.03	0.01
18.389	166+135	0.08	0.03	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

RT	未鉴定的峰	本发明	比较								
		操作 2	AKI	ASL	SE	阿尔希尔	柯兰	LS	PSL	RAHL	SdDev
19.566	94+124	0.11	0.27	0.06	0.08	0.08	0.10	0.00	0.05	0.05	0.04
19.908	164+149	0.00	0.18	0.08	0.11	0.00	0.27	0.14	0.24	0.00	0.03
19.964	162+119	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
21.451	149+164	0.11	0.12	0.13	0.07	0.07	0.24	0.03	0.26	0.00	0.02
22.002	70+57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.03
22.649	73+355	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.01
24.313	151+178	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
24.891	191+162	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
26.216	140+125	0.00	0.00	0.00	0.30	0.06	0.81	0.00	0.40	0.18	0.03
26.295	131+178	0.19	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.20	0.00	0.02
26.488	165+166	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
26.91	151+180	0.09	0.17	0.15	0.14	0.00	0.42	0.31	0.47	0.05	0.03
27.079	151+123	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55	0.00	0.02
28.326	137+179	0.03	0.11	0.00	0.00	0.02	0.32	0.00	0.00	0.00	0.01
28.34	137+168	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.01	0.50	0.10	0.04

RT	未鉴别的峰	本发明	比较								
			AKI	ASL	SE	阿尔希尔	柯兰	LS	PSL	RAHL	StdDev
28.544	121+152	0.00	0.47	0.21	0.33	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09
28.581	178+149	0.19	0.00	0.00	0.00	0.10	0.50	0.29	0.67	0.30	0.03
30.471	190+175	0.07	0.00	0.00	0.00	0.04	0.12	0.00	0.10	0.11	0.02
31.282	174+159+131	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.01
32.078	138+137	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
33.682	208+206+161	0.38	0.00	0.00	0.20	0.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
33.825	151	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.01
34.424	206+188	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
34.49	207+208+197	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
34.874	200+185	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
35.013	73+85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.53	0.30
35.291	206+175	0.10	0.00	0.04	0.08	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
35.386	239	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
36.93	224+163	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
37.001	211+149	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

RT	未鉴别的峰	本发明	比较									
			AKI	ASL	SE	阿尔希尔	柯兰	LS	PSI	RAHL	StdDev	
37.753	237+195	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
38.421	248+220	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	
39.311	67+81+262	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	
39.558	238+312	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	
40.241	222+207	0.07	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	
41.279	230+208	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
41.383	167+226	0.00	0.27	0.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13	
44.947	239	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.04	
47.4	260	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.01	
47.533	274+259	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	
47.655	260	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	0.00	0.01	

实例 7

[0142] 这个实例展示本发明木质素和两种对比木质素的 2D ^1H - ^{13}C HSQC NMR 光谱之间的

差异。

[0143] AKL 是白杨硫酸盐木质素,并且阿尔希尔是一种有机溶剂型木质素(混合硬木)。操作 2 是来自实例 1 中的操作 2 的 NaOH 萃取的木质素。根据在此所描述的实验程序进行 NMR 测量。2D NMR 光谱示出于图 7-18 中。图 7、10、13 以及 16 分别说明本发明操作 2 木质素的 2D NMR 光谱的 (a) 芳香族和烯烃区域, (b) 含氧脂肪族区域, (c) 饱和脂肪族区域, 以及 (d) 醛区域。图 8、11、14 以及 17 分别说明阿尔希尔对比木质素的这些相同区域。图 9、12、15 以及 18 分别说明 AKL 对比木质素的这些相同区域。本发明和对比木质素的 2D NMR 光谱中某些化学位移区域(即,坐标)处信号(例如交叉峰)的存在(+)或不存在(-)示出于表 10 中。

表 10. 2D NMR 光谱中本发明和对比木质素的在指示化学位移坐标处的交叉峰的存在(+)或不存在(-)

¹³ C 化学位移范围 (ppm)	¹ H 化学位移范围 (ppm)	本发明	比较	
		操作 2	阿尔希尔	AKL
13.05 到 13.6	2.33 到 2.43	-	+	-
13.55 到 14.1	1.12 到 1.22	-	+	-
13.60 到 14.15	1.81 到 1.91	-	-	+
14.8 到 15.35	1.06 到 1.16	-	+	-
15.95 到 17.5	2.16 到 2.37	-	-	+
19.5 到 20	2.6 到 2.7	-	+	-
22.05 到 22.6	2.52 到 2.62	-	-	+
22.55 到 23.1	2.6 到 2.7	-	-	+
24.75 到 25.25	2.7 到 2.8	+	+	-
25.6 到 29.15	2.34 到 2.66	-	+	+
28.7 到 29.2	2.86 到 2.9	-	+	-
36 到 44.45	3.21 到 4.49	-	-	+
45.05 到 45.55	2.25 到 2.35	-	-	+
45.9 到 46.45	2.54 到 2.64	-	-	+
46.5 到 47	2.86 到 2.96	-	-	+
47.1 到 47.65	3.87 到 3.97	-	-	+
48.2 到 48.7	4.18 到 4.28	+	+	-
50.8 到 51.3	3.52 到 3.62	-	+	-

¹³ C 化学位移范围 (ppm)	¹ H 化学位移范围 (ppm)	本发明 操作 2	比较	
			阿尔希尔	AKL
62.1 到 67.75	4 到 4.86	-	-	+
66.35 到 67.0	4.14 到 4.30	-	-	+
75.4 到 78.0	4.05 到 4.40	-	+	-
79.15 到 81.15	4.44 到 4.65	-	+	-
81.9 到 82.45	4.39 到 4.49	-	+	-
105.25 到 106.0	5.25 到 5.4	+	-	+
106.9 到 107.45	5.74 到 5.84	+	-	-
112.95 到 115.7	4.84 到 5.23	+	+	-
113.45 到 116.7	7.11 到 7.51	-	+	-
123.23 到 124.4	7.15 到 7.22	-	+	-
123.78 到 128.45	7.79 到 8.14	-	-	+
124.75 到 129.55	6.87 到 7.33	-	+	+
127.2 到 127.7	5.27 到 5.37	+	+	-
128.5 到 130	5.5 到 5.7	-	-	+
129.1 到 129.6	5.28 到 5.38	+	+	-
129.6 到 130.1	6.31 到 6.41	+	-	+
129.9 到 131.8	8.1 到 8.29	-	-	+
130.24 到 134.41	6.18 到 6.43	-	+	-
133.5 到 134.9	5.47 到 5.67	-	-	+
141.4 到 141.9	7.49 到 7.59	-	+	-
141.6 到 142.15	5.97 到 6.07	+	-	-
142.8 到 143.3	5.79 到 5.89	+	-	-
143.8 到 144.35	7.48 到 7.58	+	-	-
144.3 到 144.85	7.51 到 7.61	+	-	-
144.55 到 145.1	6.19 到 6.29	+	-	-
144.7 到 145.25	6.23 到 6.33	+	-	-
146.2 到 146.75	6.33 到 6.43	+	-	-
146.28 到 147.2	7.93 到 7.87	-	+	+
147.7 到 148.25	7.25 到 7.35	+	-	-
176.2 到 178.7	9.4 到 9.74	-	+	-
179.95 到 180.5	9.76 到 9.86	-	+	-

[0144] 这个表清楚地显示本发明“操作 2”木质素与比较阿尔希尔和 AKL 木质素的 2D NMR 光谱之间的许多差异。举例来说,本发明木质素在 2D NMR 光谱中在由 ¹³C 维度中的坐标 106.9ppm 到 107.45ppm 和 ¹H 维度中的 5.74ppm 到 5.84ppm 界定的化学位移中具有交叉峰信号 (+),而两种对比木质素在这一化学位移区域中不具有任何信号 (-)。此外,本发明木质素在 2D NMR 光谱中在由 ¹³C 维度中的坐标 105.25ppm 到 106ppm 和 ¹H 维度中的 5.25ppm

到 5.4ppm, 和 ^{13}C 维度中的 127.2ppm 到 127.7ppm 和 ^1H 维度中的 5.27ppm 到 5.37ppm 界定的两个化学位移区域中都具有交叉峰信号, 而两个对比木质素在这两个化学位移区域中都不具有交叉峰。

[0145] 当在此使用范围以用于如分子量的物理特性, 或如化学式的化学特性时, 其中特定实施例范围的所有组合和子组合都打算包括并且包括在内。

[0146] 本文件中引用或描述的每个专利、专利申请以及公开的披露内容在此通过引用以其全文结合在此。

[0147] 本领域的普通技术人员应了解, 可对本发明的优选实施例进行许多变化和修改, 并且可在不脱离本发明精神的情况下进行这些变化和修改。

参考文献列表

(1) 拉尔夫, J. 等人 (2004) 植物化学评论. 3:29-60, “木质素: 来自 4-羟基苯丙烷的氧化偶合的天然聚合物”(Ralph, J. et al. (2004) *Phytochem. Rev.* 3:29-60, “Lignins: natural polymers from oxidative coupling of 4-hydroxyphenylpropanoids”), 其通过引用以其全文结合在此。

(2) 阿德勒, E. (1977) 木材科学与技术 11:169-218, “木质素化学: 过去、现在以及未来”(Adler, E. (1977) *Wood Sci. Technol.* 11:169-218, “Lignin chemistry: past, present and future”), 其通过引用以其全文结合在此。

(3) 榊原, A. (1991) 木质素化学在: 洪, D. N. -S., 白石, N. (编) “木材和纤维素化学”马塞尔德克公司, 纽约, 第 113-175 页中 (Sakakibara, A. (1991) *Chemistry of lignin*. In: Hon, D. N. -S., Shiraishi, N. (eds.) “Wood and Cellulose Chemistry”. Marcel Dekker Inc., New York, pp. 113-175), 其通过引用以其全文结合在此。

(4) 巴拉克辛等人 (2008) “木质素和木质素-碳水化合物复合物的分离和分析中的最近进展”在木质纤维素的表征, T. 胡. 编布莱克威尔牛津, 英国第 148-170 页中 (Balakshin et al. (2008) “Recent advances in isolation and analysis of lignins and lignin-carbohydrate complexes.” In: *Characterization of Lignocellulosics*, Ed. T. Hu. Blackwell. Oxford, UK. p. 148-170), 其通过引用以其全文结合在此。

(5) 拉沃可, M. 等人 (2005) 生物大分子 6:3467-3473, “木材中和化学纸浆中的木质素碳水化合物复合物之间的结构差异”(Lawoko, M. et al. (2005) *Biomacromolecules* 6:3467-3473, “Structural differences between the lignin carbohydrate complexes in wood and in chemical pulps”), 其通过引用以其全文结合在此。

(6) 越岛, T. 渡边, T. (2003) “木材和其他植物组织中木质素与碳水化合物之间的关联”施普林格出版社, 柏林, 海德堡 (Koshijima, T., Watanabe, T. (2003) “Association between lignin and carbohydrates in wood and other plant tissues.” Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg), 其通过引用以其全文结合在此。

(7) 赫尔姆, R. F. (2000) “木本植物中的木质素-多糖相互作用”在: 格拉瑟, W. G.; 诺西, R. A.; 舒尔茨, T. P. (编) 木质素: 历史、生物以及材料视角. ACS 学术研讨会系列 742, 华盛顿, DC, 第 161-171 页中 (Helm, R. F. (2000) “Lignin-Polysaccharide Interaction in Woody Plants.” In: Glasser, W. G.; Northey, R. A.; Schultz, T. P. (eds.) *Lignin: Historical, Biological, and Material Perspectives*. ACS Symp. Series

742, Washington, DC, p. 161-171), 其通过引用以其全文结合在此。

(8) 巴拉克辛, M. Y. 等人 (2007) 木材研究 61:1-7 “具有高浓度的木质素 - 碳水化合物键的一部分 MWL: 用 2D NMR 光谱学技术分离和分析” (Balakshin, M. Y. et al. (2007) *Holzforschung* 61:1-7 “A fraction of MWL with high concentration of lignin-carbohydrate linkages: Isolation and analysis with 2D NMR spectroscopic techniques”), 其通过引用以其全文结合在此。

(9) 巴拉克辛, M. Y. 等人 (2003) 农业与食品化学杂志 51:6116-6127, “使用 HMQC 技术的残余和溶解松树硫酸盐木质素的结构说明” (Balakshin, M. Y. et al. (2003) *J. Agric. Food Chem.* 51:6116-6127, “Elucidation of the structures of residual and dissolved pine kraft lignin using an HMQC technique”), 其通过引用以其全文结合在此。

(10) 莉迪亚, T. M. 等人 (2003) 农业与食品化学杂志 51:2136-2143, “通过二维和三维 NMR 光谱学分析工业木质素” (Liitia, T. M. et al. (2003) *J. Agric. Food Chem.* 51:2136-2143, “Analysis of technical lignins by two- and three-dimensional NMR spectroscopy”), 其通过引用以其全文结合在此。

(11) 吉勒史泰德, G. (1996) “纸浆组分的化学结构”在纸浆漂白: 原理和实践, 丹斯 C. W., 里夫, D. W. 编; Tappi. 第 91-111 页中 (Gellerstedt, G. (1996) “Chemical structure of pulp components.” In: *Pulp Bleaching: Principles and Practice*, Dence, C. W., Reeve, D. W. Eds.; Tappi. pp. 91-111), 其通过引用以其全文结合在此。

(12) 马顿, J. (1971) “碱性制浆中的反应. 在木质素. 出现、形成、结构以及反应中”; 萨尔卡宁, K. V., 路德维格 C. H. 编; 威立 - 国际科学: 纽约. 第 639-694 页 (Marton, J. (1971) “Reaction in alkaline pulping. In: *Lignins. Occurrence, formation, structure and reactions*”; Sarkanen, K. V., Ludvig C. H., Eds.; Wiley-Interscience: New York. pp 639-694), 其通过引用以其全文结合在此。

(13) 吉勒 J. (1980) 木材科学与技术. 14:241-266, “硫酸盐法制浆的化学方面” (Gierer, J. (1980) *Wood Sci. Technol.* 14:241-266, “Chemical aspects of kraft pulping”), 其通过引用以其全文结合在此。

(14) 格拉瑟, W. G., 等人 (1983) 农业与食品化学杂志 31:921-930, “若干新颖生物转化木质素的化学” (Glasser, W. G., et al. (1983) *J. Agric. Food Chem.* 31:921-930, “The chemistry of several novel bioconversion lignins”), 其通过引用以其全文结合在此。

(15) 沃利斯, A. F. A., (1971) “通过酸和碱溶剂分解”. 在: “木质素. 出现、形成、结构以及反应”; 萨尔卡宁, K. V., 路德维格 C. H. 编; 威立 - 国际科学: 纽约. 第 345-372 页中 (Wallis, A. F. A., (1971) “Solvolysis by acids and bases”. In: “*Lignins. Occurrence, formation, structure and reactions*”; Sarkanen, K. V., Ludvig C. H., Eds.; Wiley-Interscience: New York. P. 345-372), 其通过引用以其全文结合在此。

(16) 柏林, A., 等人 (2006) 生物技术杂志 125:198-209, “通过软木木质素制剂抑制 75 纤维素、木聚糖酶以及 β -葡萄糖苷酶活性” (Berlin, A., et al. (2006) *Journal of Biotechnology* 125:198-209, “Inhibition of 75 cellulose, xylanase and β -glucosidase activities by softwood lignin preparations”), 其通过引用以其全文结合在此。

(17) 丘达科夫 M. I. (1983) “木质素的工业利用”. *Lesnaya Promishlennost*,

莫斯科 (Chudakov M. I. (1983) "Industrial Utilization of Lignin". Lesnaya Promishlennost, Moscow), 其通过引用以其全文结合在此。

(18) 罗拉, J. H. 和格拉瑟, W. G. (2002) 聚合物和环境杂志, 10:39-48 (Lora, J. H. and Glasser, W. G. (2002) Journal of Polymer and the Environment, 10:39-48), 其通过引用以其全文结合在此。

(19) 罗伯特, D. 等人 (1988) 纤维素化学与技术. 22:221-230, “在蒸汽喷发处理期间白杨木质素的结构变化” (Robert, D. et al. (1988) Cellulose Chem. Techn. 22:221-230, “Structural changes in aspen lignin during steam explosion treatment”), 其通过引用以其全文结合在此。

(20) 李等人 (2009) 生物资源技术. Doi:10.1016/j.biortech.2008.12.004 “蒸汽喷发木质素; 其萃取、结构以及作为生物柴油和化学品的原料的潜能” (Li et al. (2009) Bioresour. Technol. Doi:10.1016/j.biortech.2008.12.004 “Steam explosion lignins; their extraction, structure and potential as feedstock for biodiesel and chemicals”), 其通过引用以其全文结合在此。

(21) 卡帕内马, E. A. ; 贾米勒, H. 等人 (2005) 第 13 届木材、纤维和制浆化学国际学术研讨会会刊, 奥克兰, 新西兰, v. III, 57-64. “从硬木纸浆使残余木质素分离和表征: 方法改进” (Capanema, E. A. ; Jameel, H. et al. (2005) Proc. 13th ISWFPC, Auckland, New Zealand, v. III, 57-64. “Isolation and characterization of residual lignins from hardwood pulps: Method improvements”), 其通过引用以其全文结合在此。

(22) 江原等人 (2002) 木材科学杂志, 48:320-325, “表征来自木材的木质素衍生产物作为在超临界水中的处理” (Ehara et al. (2002) J. Wood Sci, 48:320-325, “Characterization of the lignin-derived products from wood as treat in supercritical water”), 其通过引用以其全文结合在此。

(23) 卡帕内马, E. C., 等人 (2001) 木材研究 55:3, 302-308, “通过 ^1H - ^{13}C 相关 2D NMR- 光谱学结构分析残余和工业木质素” (Capanema, E. C., et al. (2001) Holzforschung 55:3, 302-308, “Structural Analysis of Residual and Technical Lignins by ^1H - ^{13}C Correlation 2D NMR-Spectroscopy”), 其通过引用以其全文结合在此。

(24) 柏林, A. ; 巴拉克辛 M. (2014), 第 315-336 页, “工业木质素: 分析、特性以及应用” 在生物能研究: 进展和应用. 古普塔 V. K. ; 库比切克, C. P. ; 萨德勒, J. ; 许, F. ; 陶西, M. 埃尔塞维尔中 (Berlin, A. ; Balakshin M. (2014), pp. 315-336, “Industrial lignins: Analysis, properties and applications” in Bioenergy Research: Advances and Applications. Ed. Gupta V. K. ; Kubicek, C. P. ; Saddler, J. ; Xu, F. ; Tuohy, M. Elsevier), 其通过引用以其全文结合在此。

(25) 卡帕内马, E. A. 等人 (2004) 农业与食品化学杂志, 52, 1850-1860. “用于通过 NMR 光谱学定量木质素表征的全面方法” (Capanema, E. A. et al. (2004) J. Agric. Food Chem., 52, 1850-1860. “A comprehensive approach for quantitative lignin characterization by NMR spectroscopy”), 其通过引用以其全文结合在此。

(26) 卡帕内马, E. A. ; 卡德拉, J. F. 等人 (2005) 农业与食品化学杂志 53, 9639-9649 “通过 NMR 光谱学定量表征硬木研磨的木材木质素” (Capanema, E.

A. ;Kadla, J. F. et al. (2005) J. Agric. Food Chem. 53, 9639–9649 “Quantitative Characterization of a Hardwood Milled Wood Lignin by NMR Spectroscopy”),其通过引用以其全文结合在此。

(27) 奥赫拉-阿霍, T. 等人 (2013). 分析和应用热解杂志, 101, 166–171, “通过 Py-GC/MS 和硝基苯氧化测定的桉树杂交种中的 S/G 比率和木质素结构” (Ohra-aho, T. et al. (2013). Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 101, 166–171, “S/G ratio and lignin structure among Eucalyptus hybrids determined by Py-GC/MS and nitrobenzene oxidation”),其通过引用以其全文结合在此。

(28) 阿德勒, E. 等人 (1987), 木材研究, 41, 199–207, “借助于 NMR 光谱学方法研究木质素的酸催化的烷基化”(Adler, E. et al. (1987), Holzforschung, 41, 199–207, “Investigation of the acidcatalyzed alkylation of lignin by means of NMR spectroscopic methods”),其通过引用以其全文结合在此。

(29) 邦伯格, S. 等人 (2007), 木材研究, 61, 459–468, “通过尺寸排阻色谱的木质素的摩尔质量测定: 朝向方法的标准化的方法”(Baumberger, S. et al. (2007), Holzforschung, 61, 459–468, “Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: towards standardisation of the method”),其通过引用以其全文结合在此。

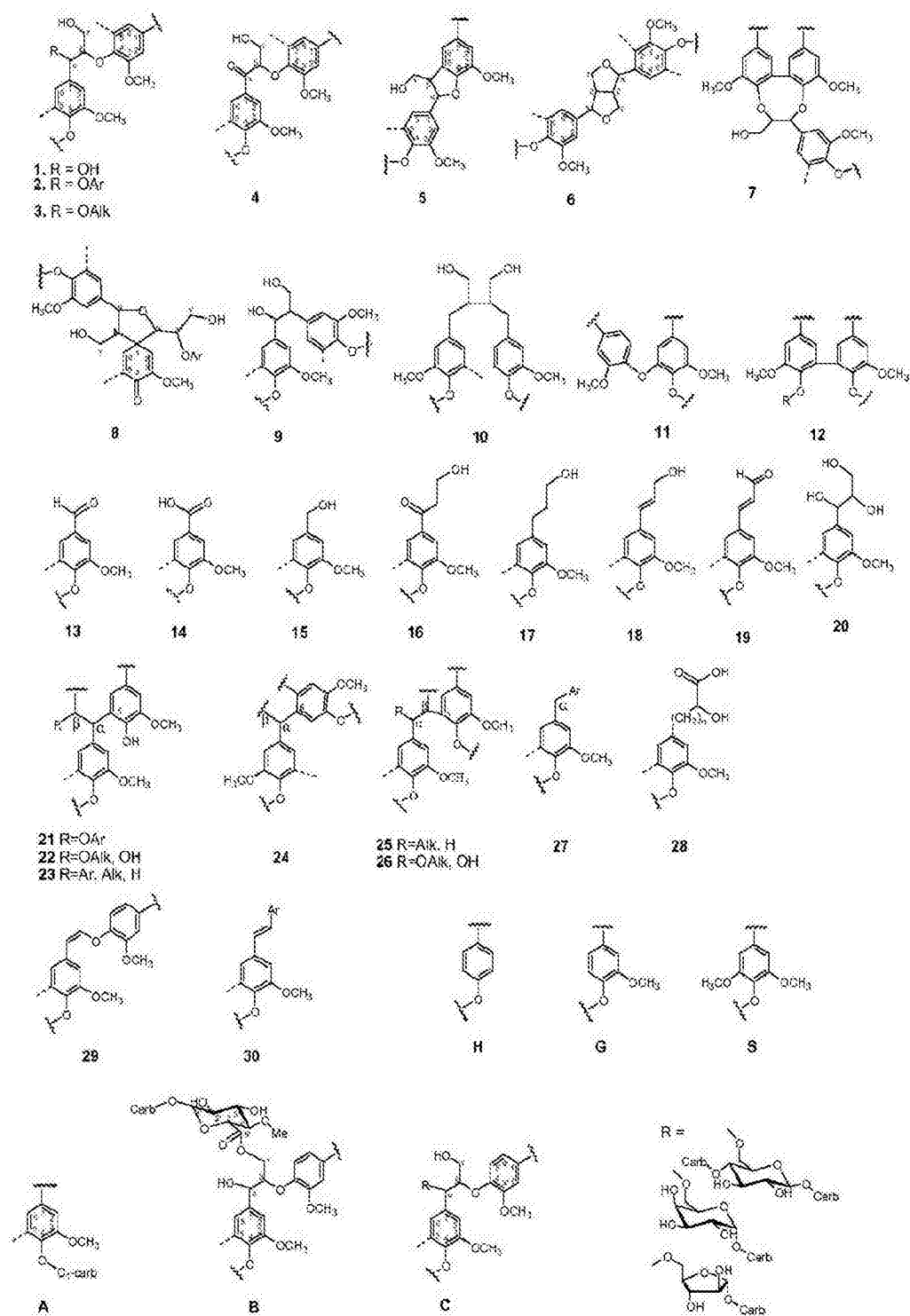


图 1

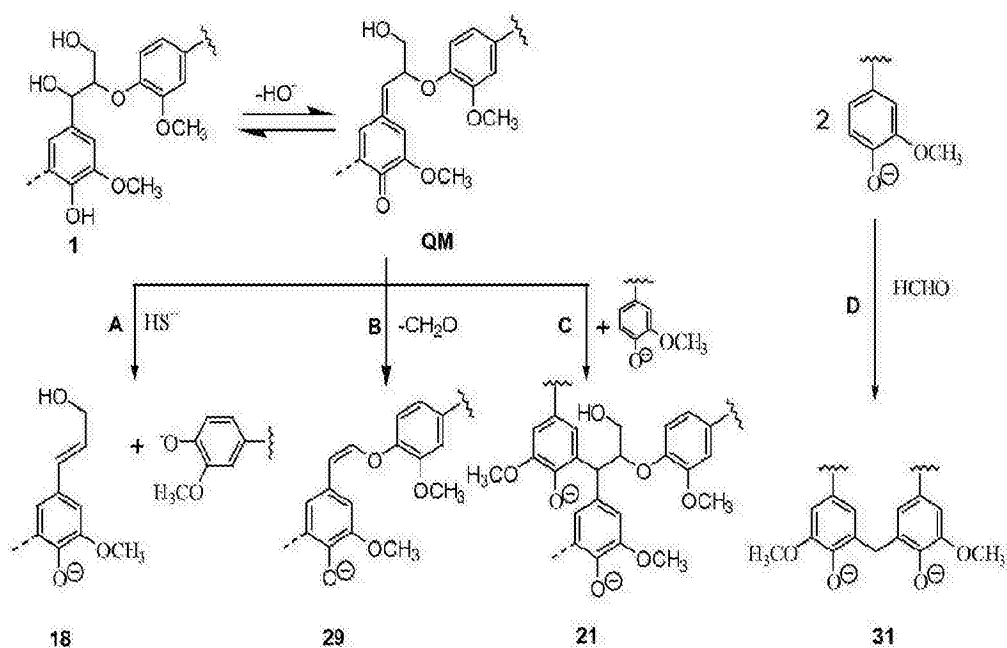


图 2

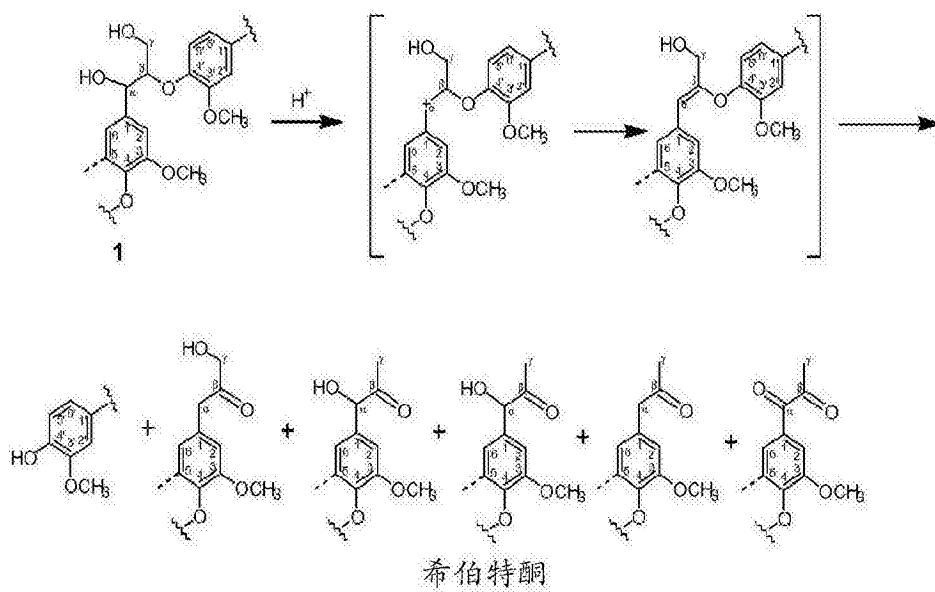


图 3

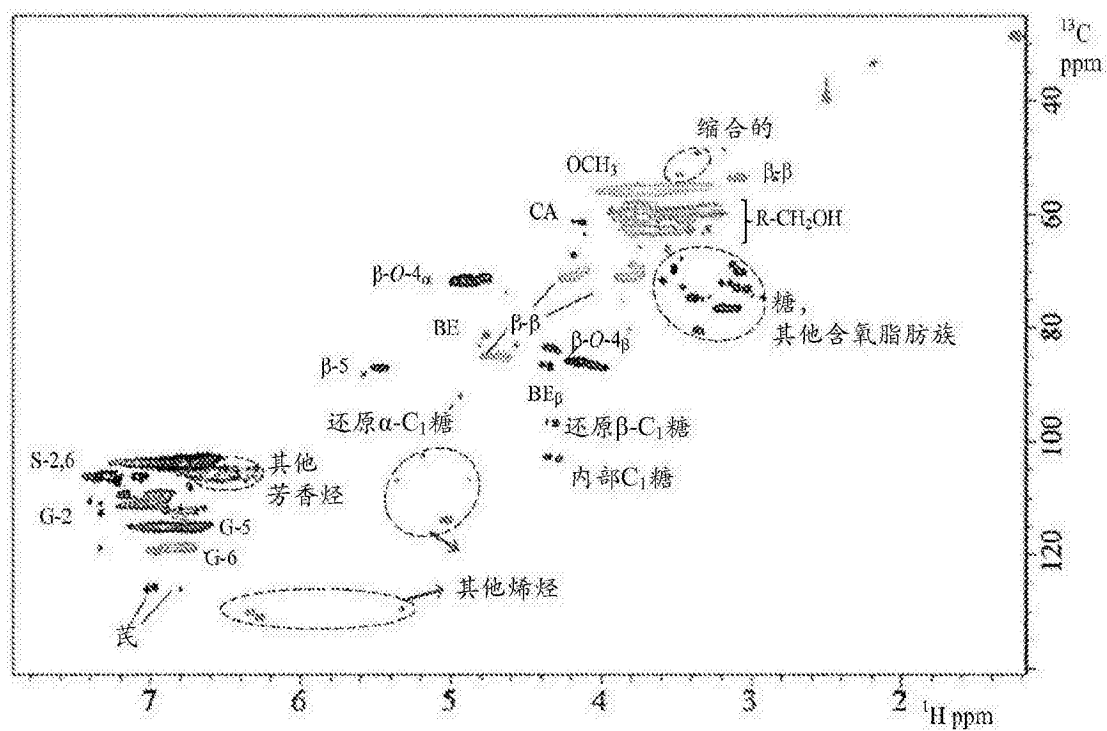


图 4

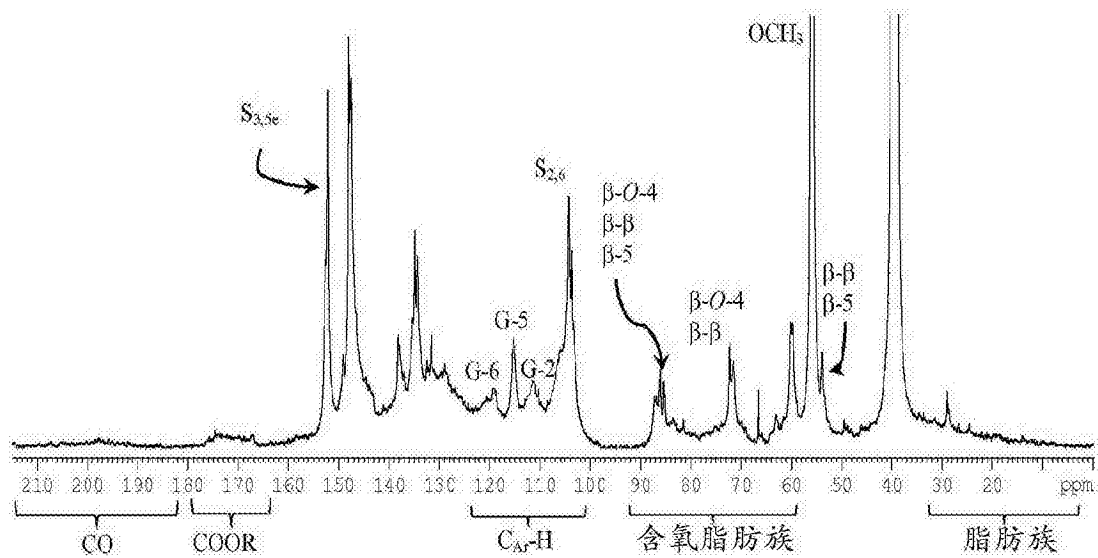


图 5

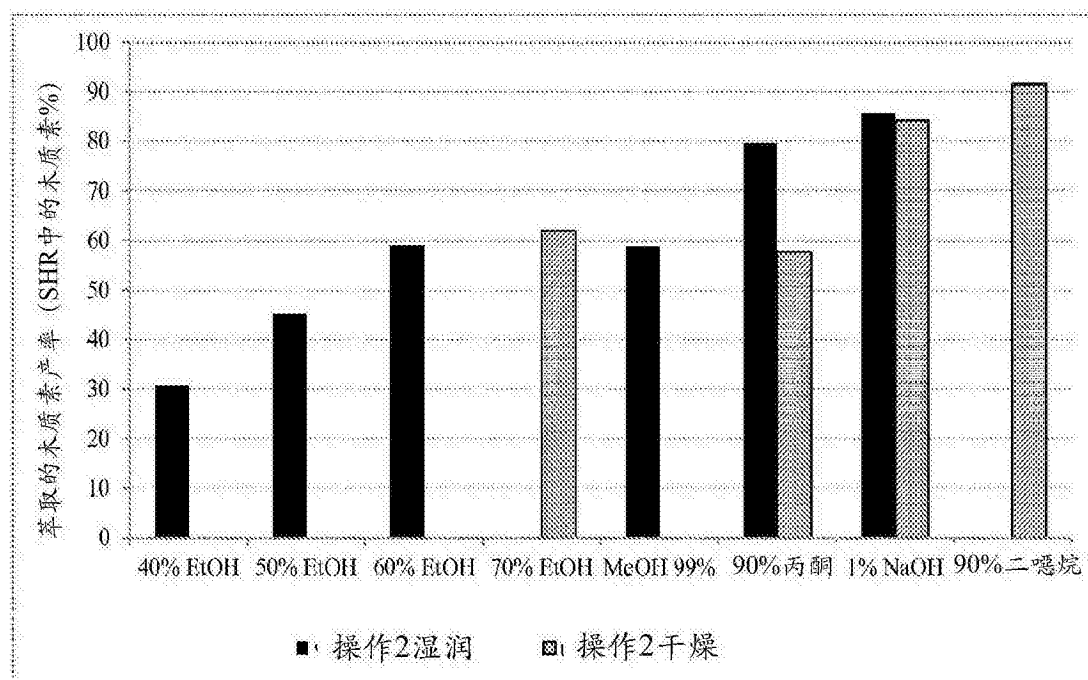


图 6

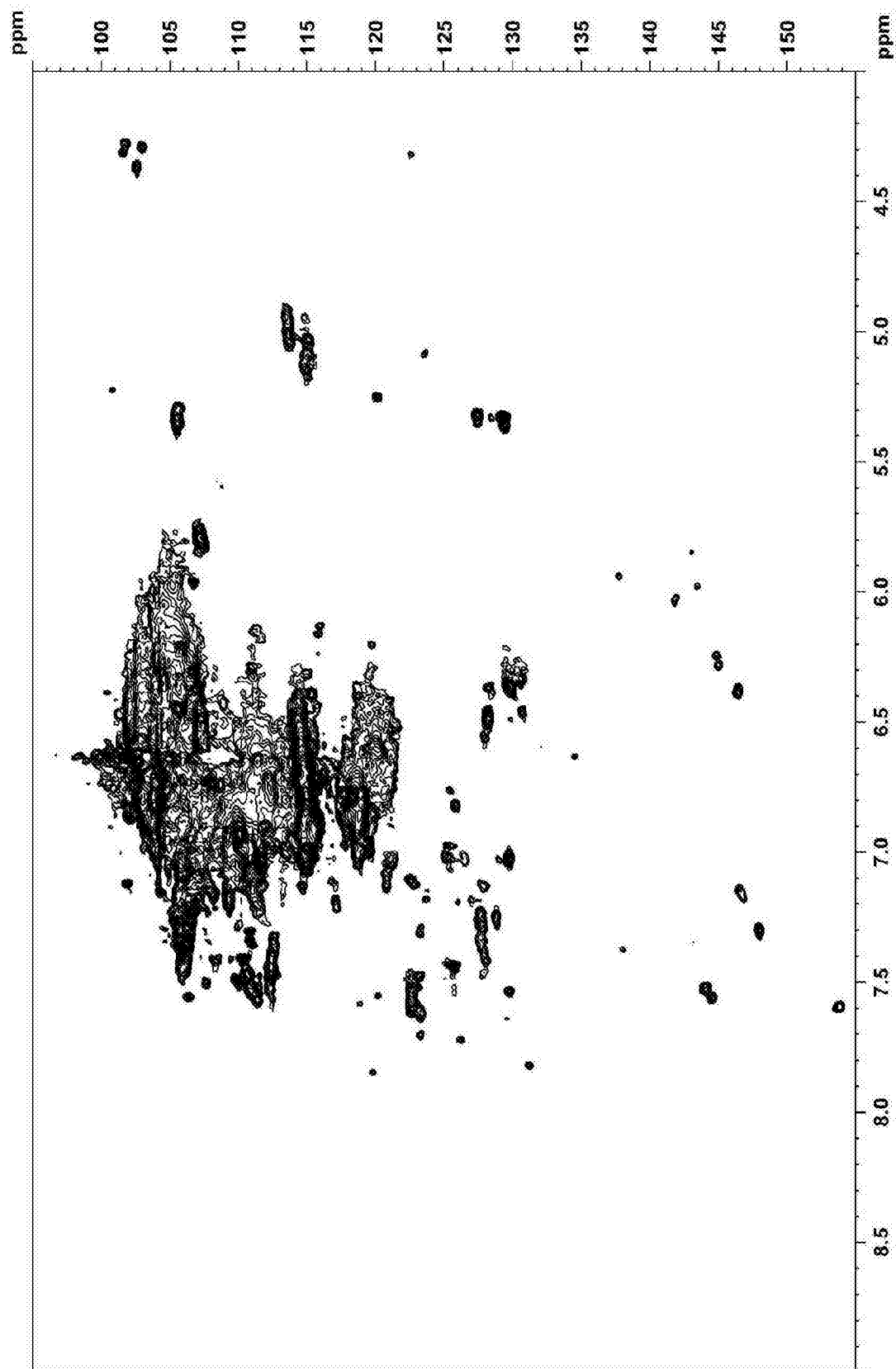


图 7

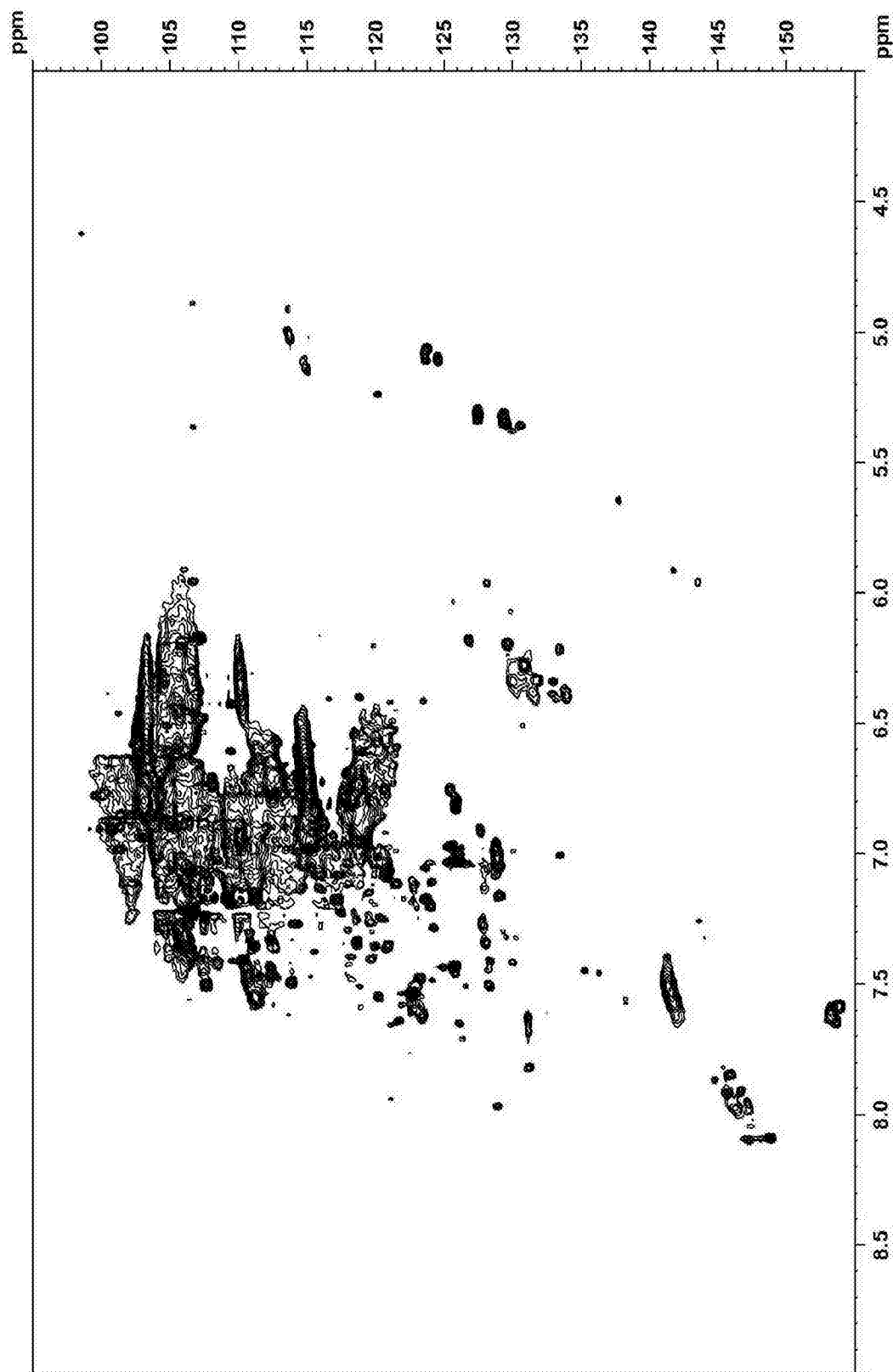


图 8

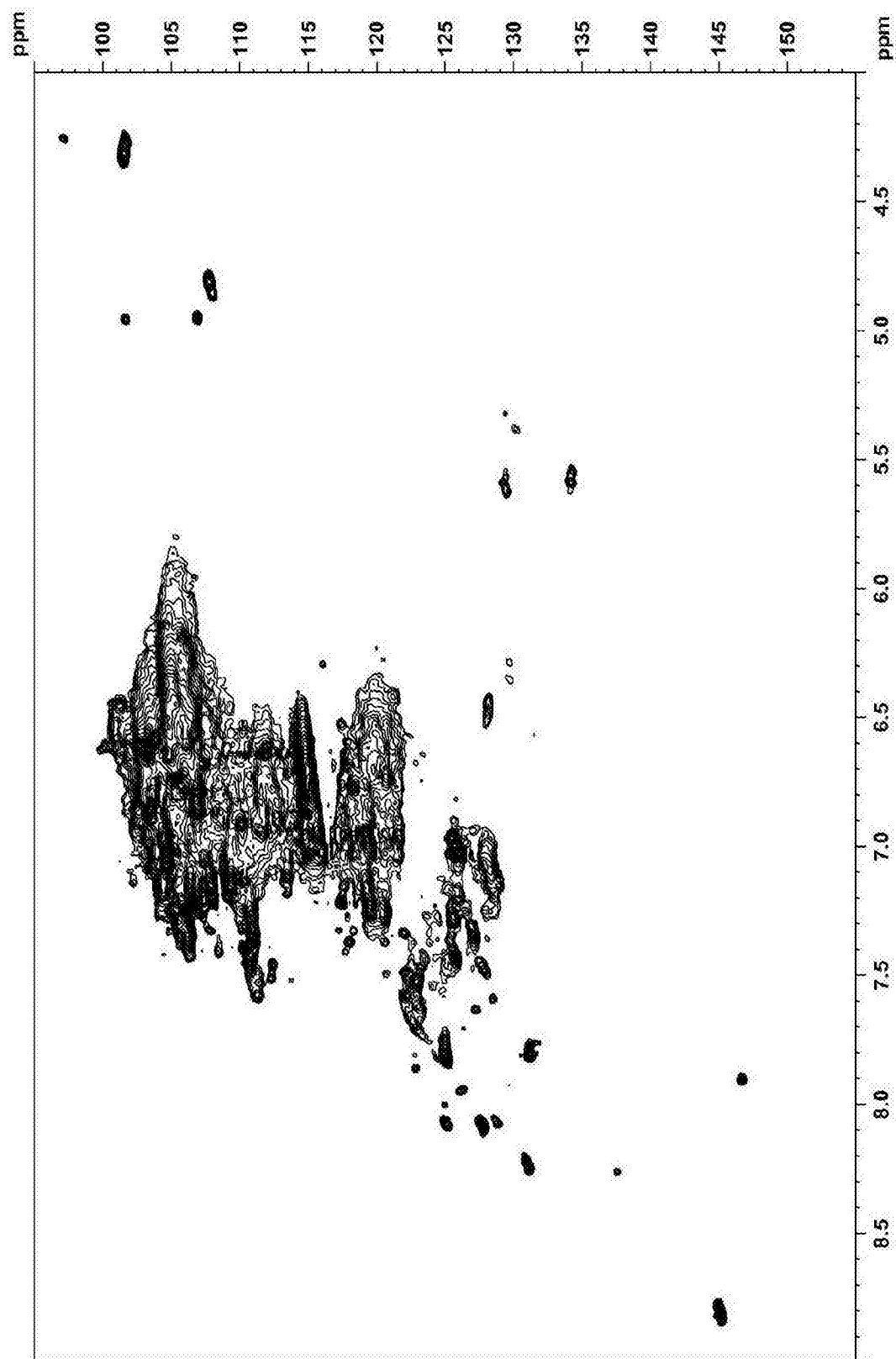


图 9

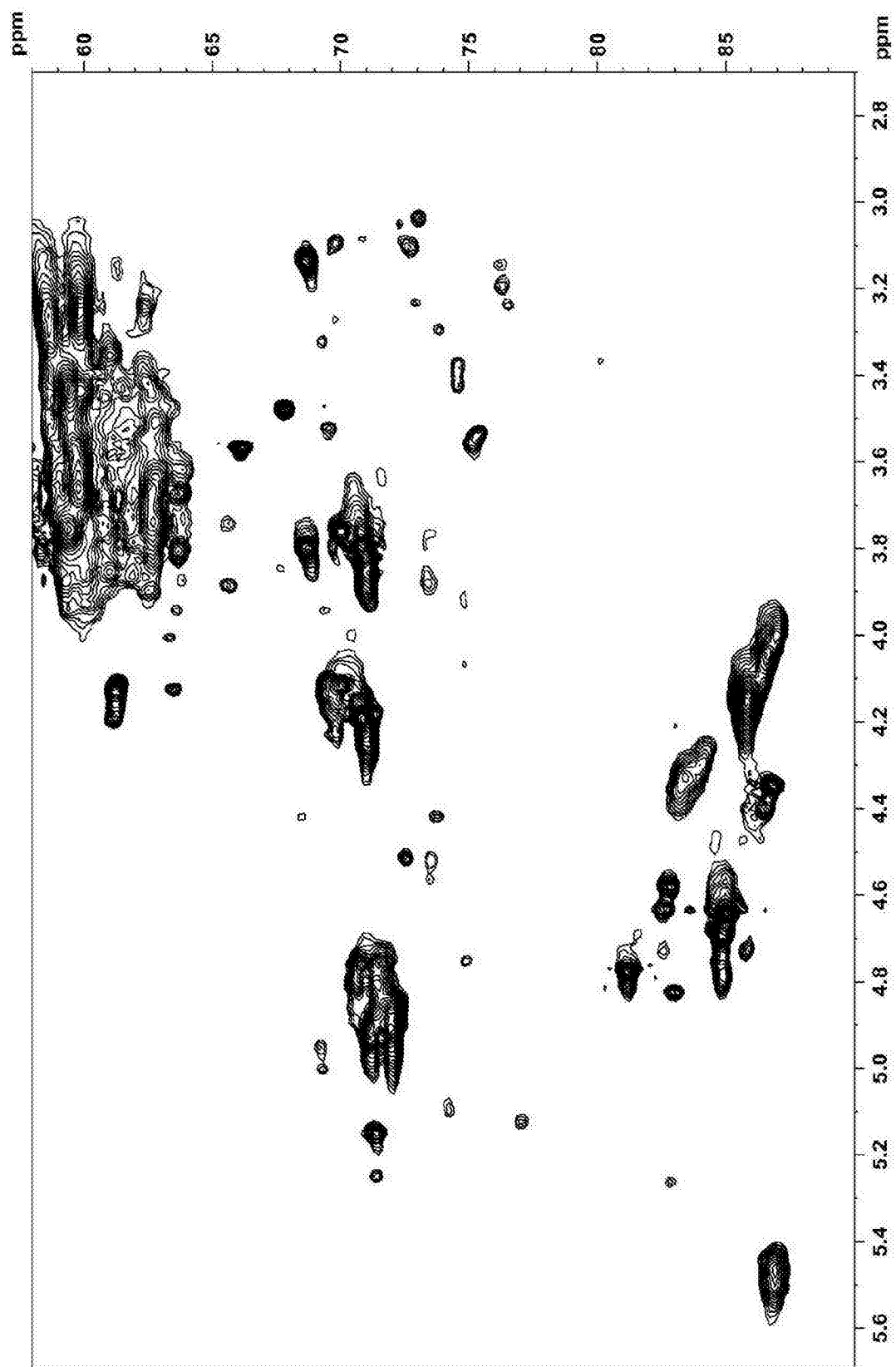


图 10

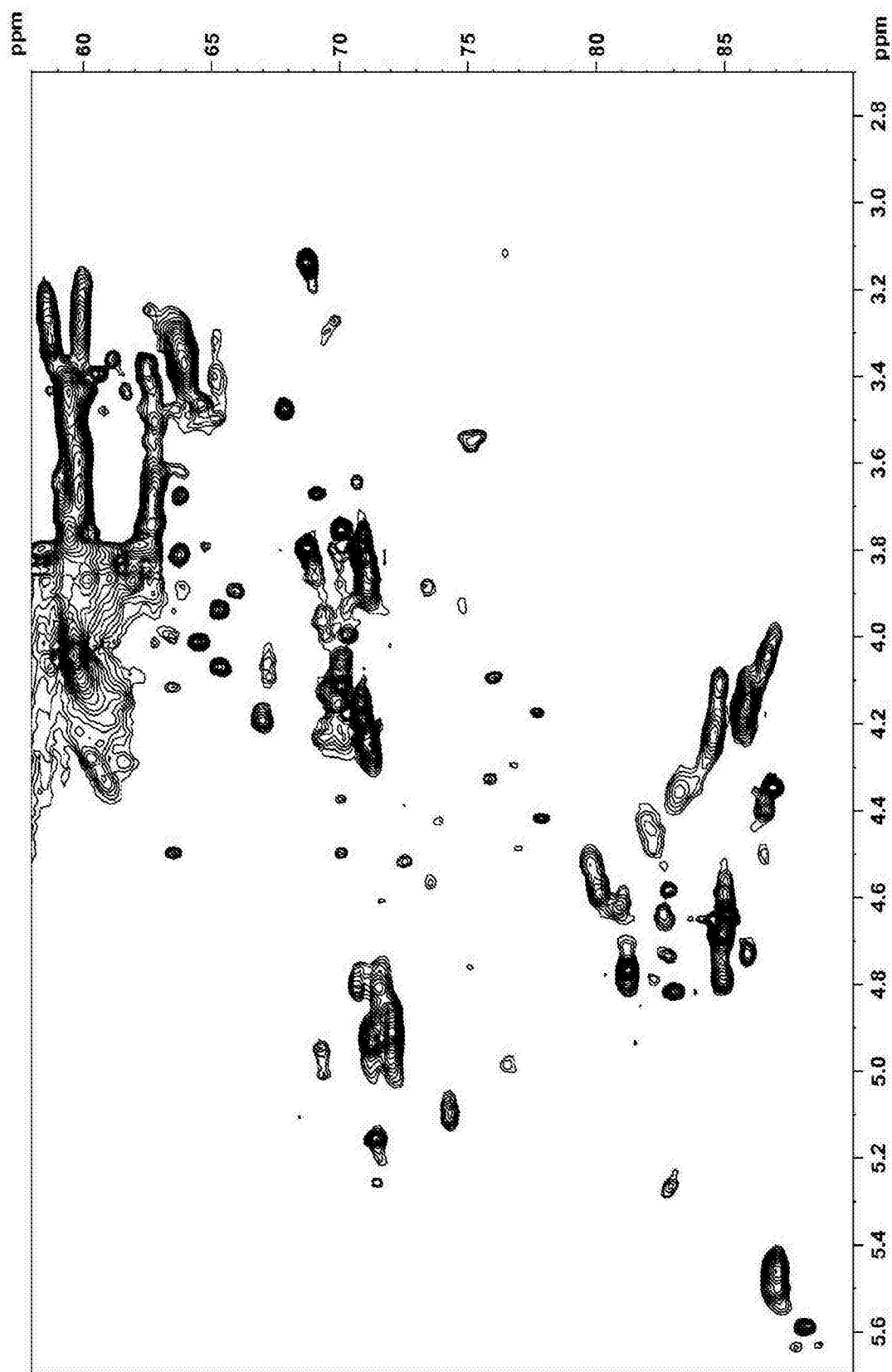


图 11

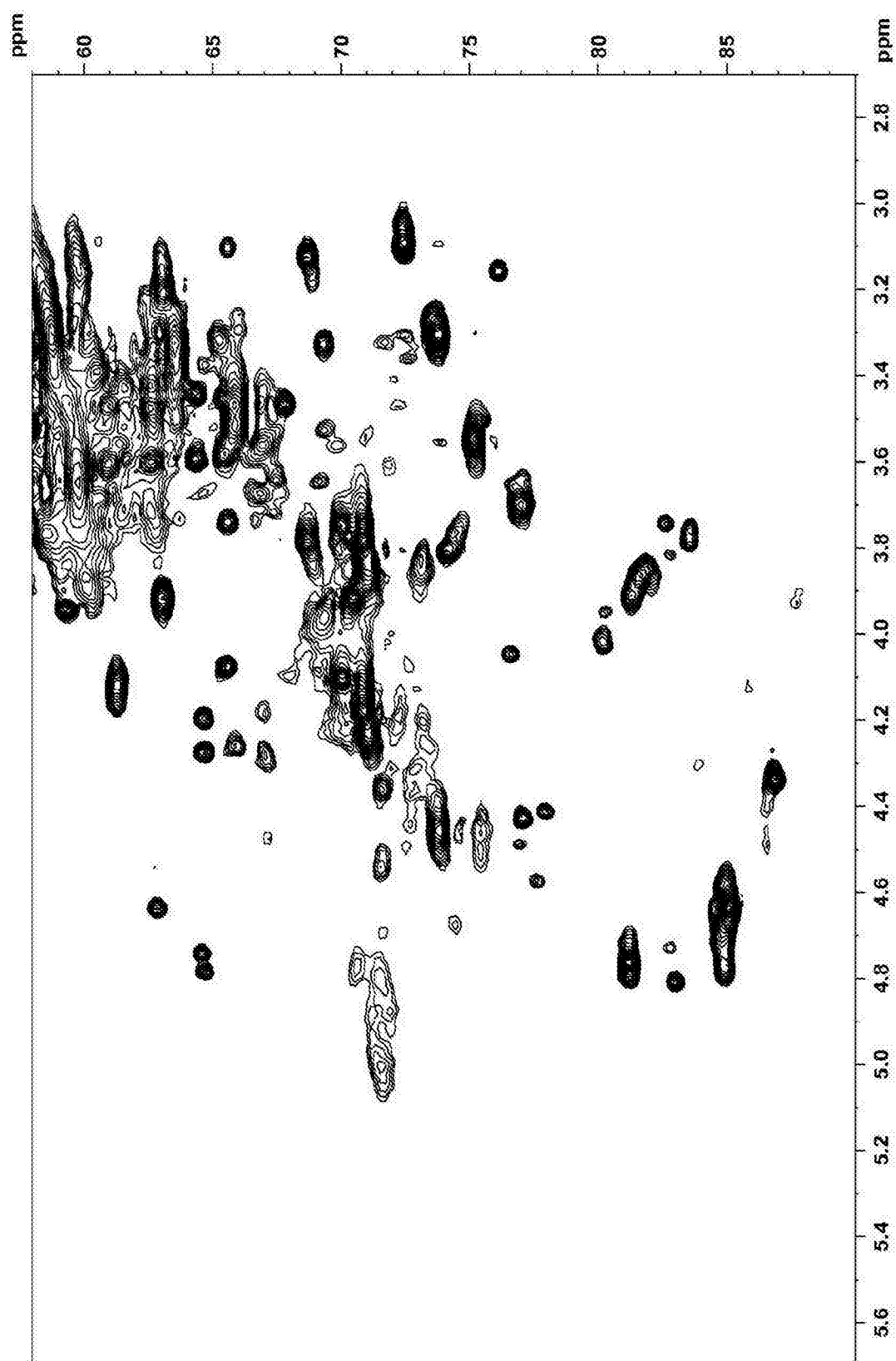


图 12

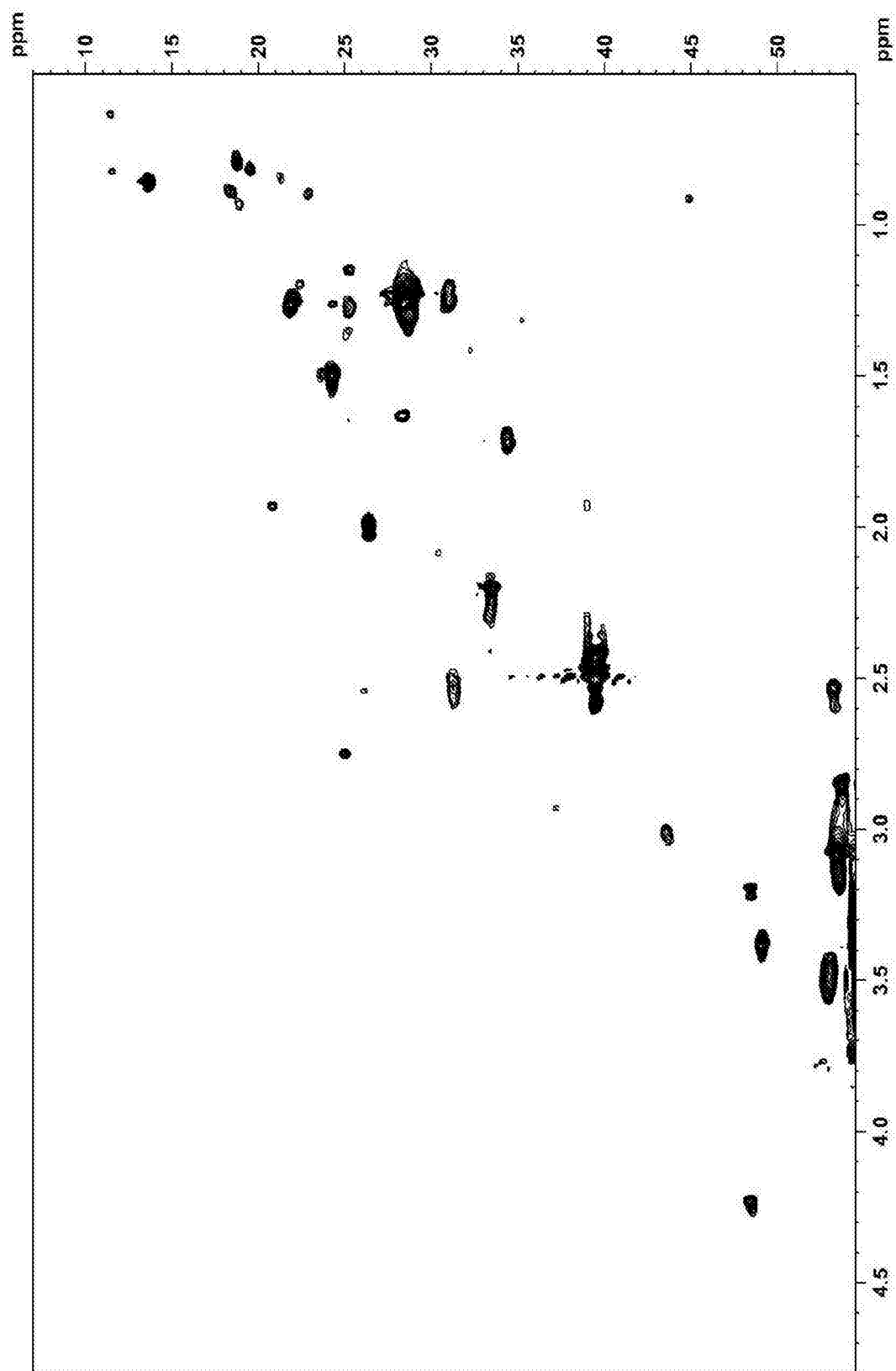


图 13

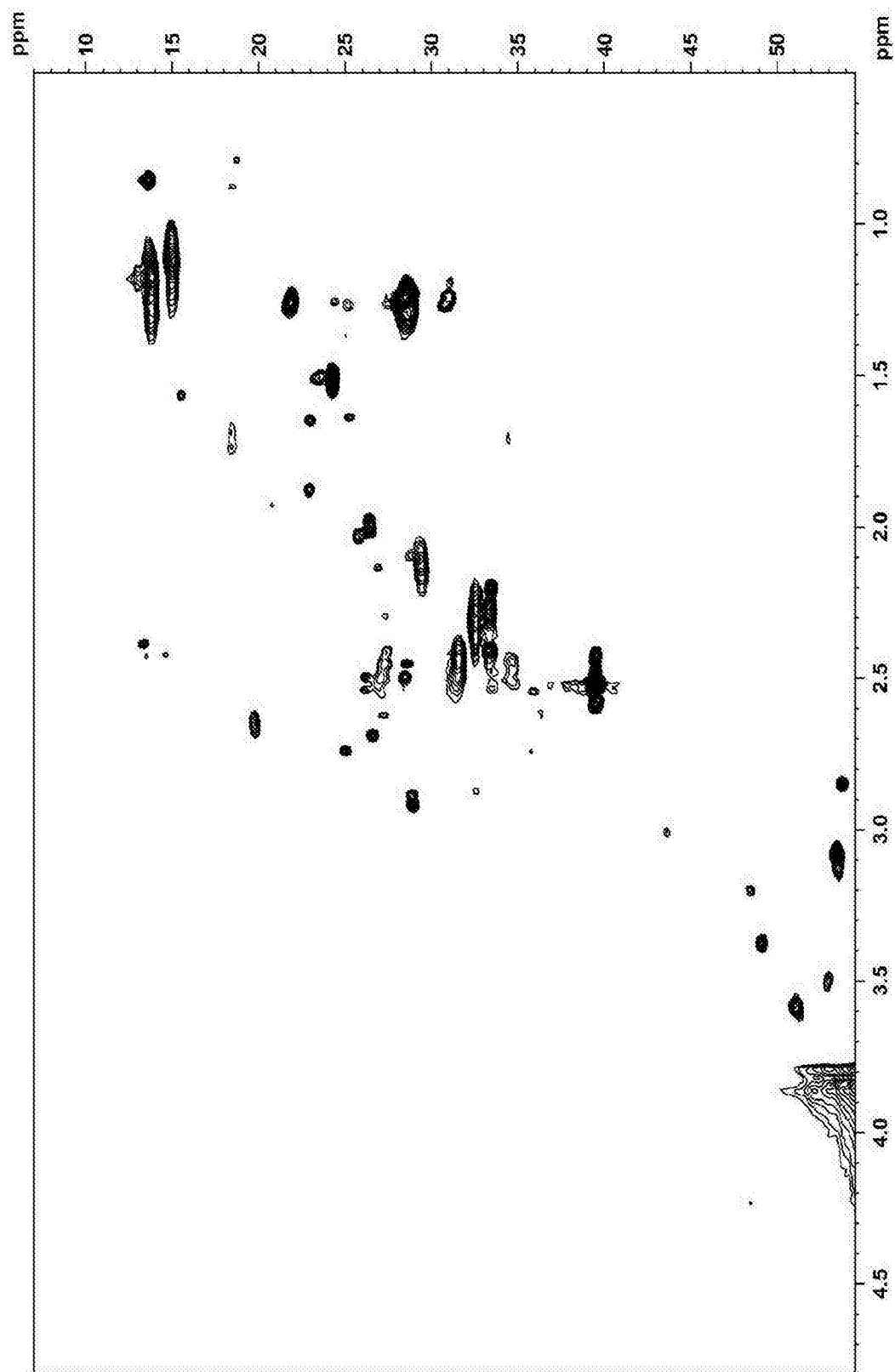


图 14

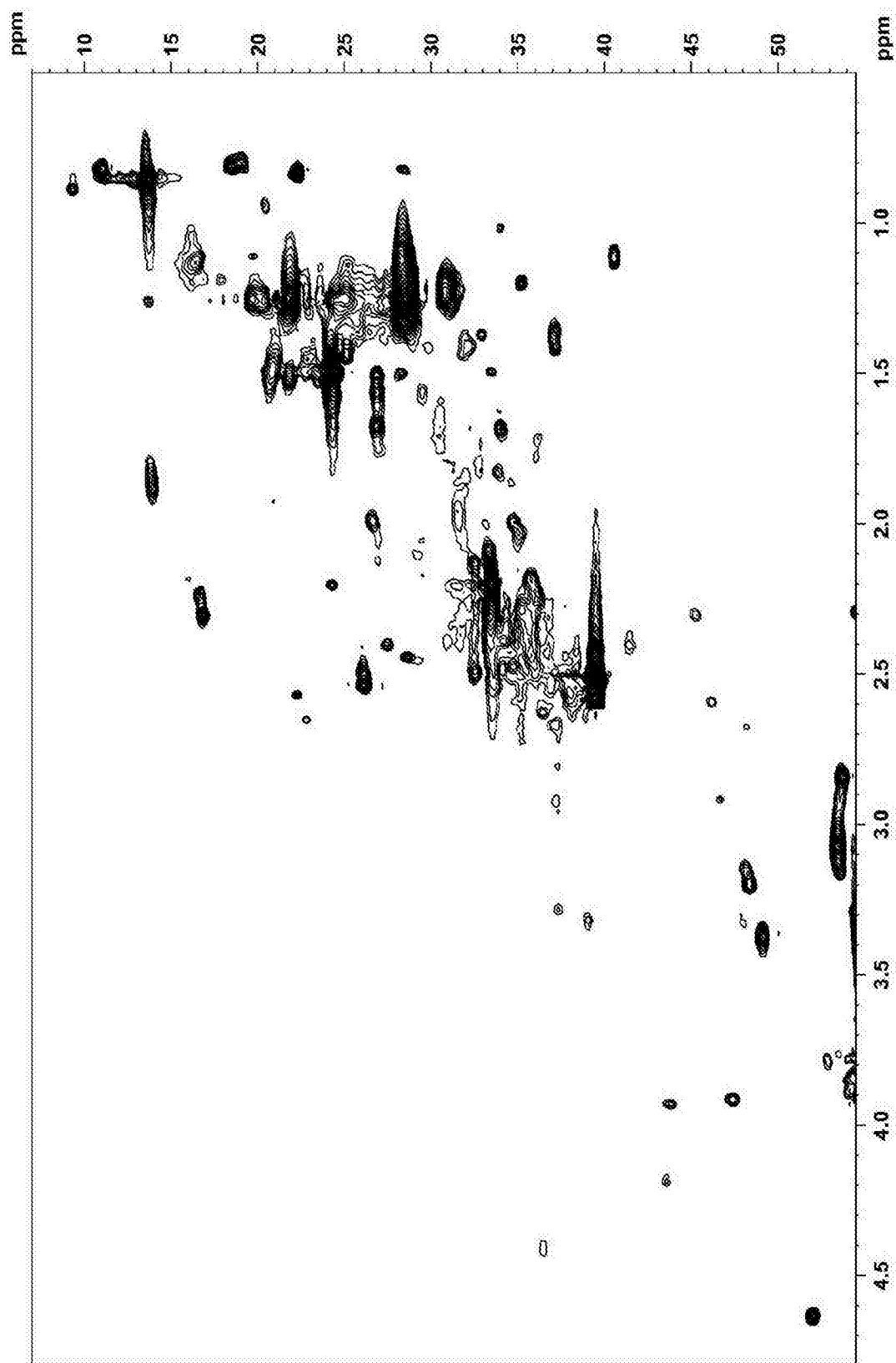


图 15

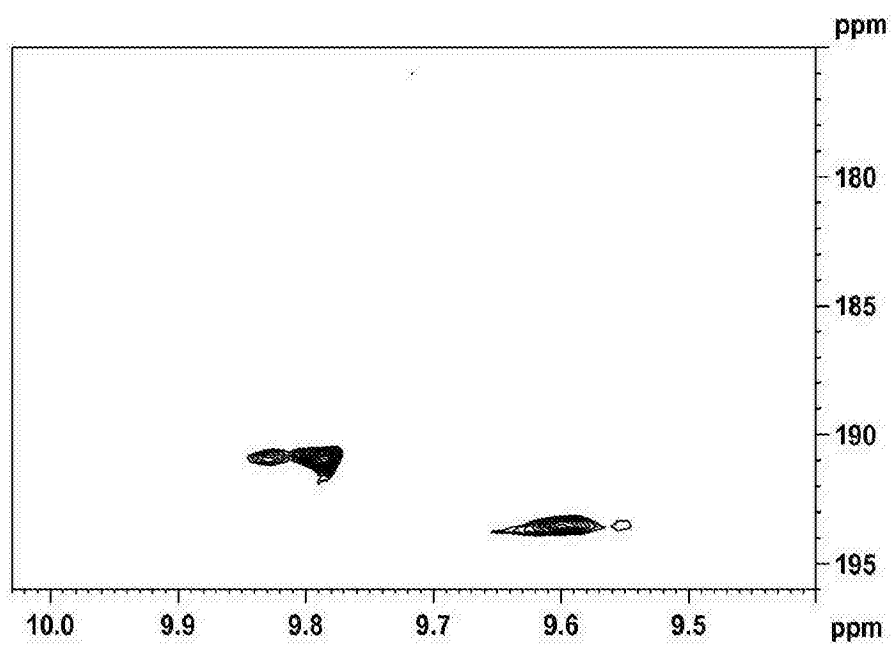


图 16

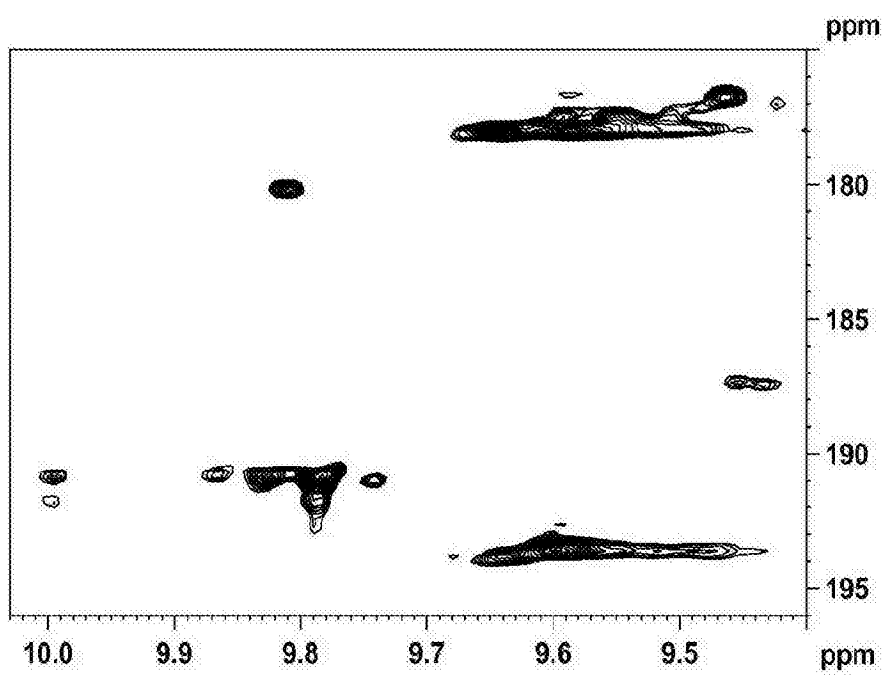


图 17

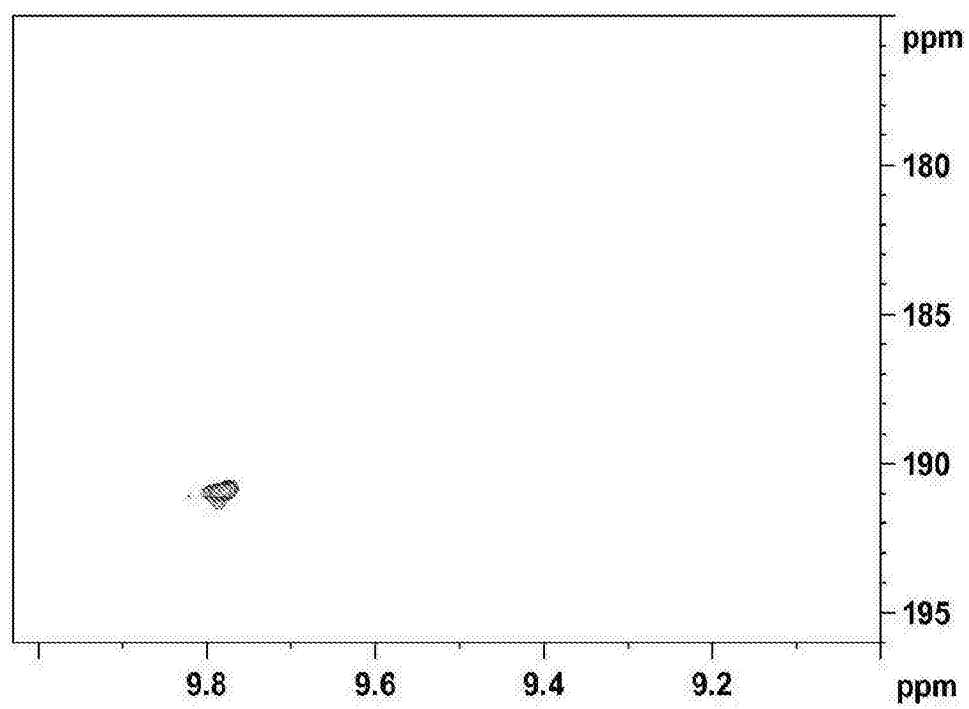


图 18