

甘氨酸水热液化原位拉曼光谱观测及反应动力学分析

金王君^{1,2}, 李艳^{1,2}, 赵越³, 梅升华^{1*}

1. 中国科学院深海科学与工程研究所, 海南 三亚 572000

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100817

摘要 随着社会经济的飞速发展, 能源短缺问题在世界范围内日益突显。目前, 开发利用可再生能源已被我国列为能源发展的优先领域。藻类植物蕴含丰富的生物质能, 同时又具有光合效率高、固碳能力强、生长速度快、来源分布广等优势, 是公认的可持续绿色清洁能源的发展方向。甘氨酸是藻类水热液化过程中的重要过程反应物, 其液化过程中的热动力学性质是认识和优化藻类水热液化技术的基础要素, 通过研究甘氨酸水热液化过程可为分析复杂的生物质水热液化反应奠定基础。研究基于熔融石英毛细管反应器(FSCR)高温高压可视反应腔, 结合 Linkam FTIR600 控温台与 Andor 激光拉曼光谱仪联用, 对甘氨酸水溶液在 270~290 °C (压力同于实验环境温度下水饱和和蒸气压) 条件下的液化过程运用拉曼光谱分析技术开展了原位研究。通过观测 5 Wt% 甘氨酸溶液中 C—C 伸缩振动峰(897 cm⁻¹)、C—N 伸缩振动峰(1 031 cm⁻¹) 和 COO⁻ 反对称伸缩峰(1 413 cm⁻¹) 在液化过程中的相对拉曼强度变化, 深入分析了温度及反应时间对甘氨酸溶液各官能团热分解的影响。运用 Avrami 的反应动力学模型分析, 获取了量化温度对甘氨酸分子中骨架碳链 $\nu(\text{C—C})$ 的特征振动模式热解过程影响的活化能, 357 kJ · mol⁻¹, 和不同实验温度下的反应速率常数 k 等一系列相关参数, 定量地揭示了甘氨酸液化过程的热动力学性质。实验中发现, 在设定相同的液化反应时间(10 min)内, 当温度低于 290 °C 时, 降温后反应腔内能观测到甘氨酸水溶液中 $\nu(\text{C—C})$, $\nu(\text{C—N})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 的特征峰, 而温度高于 290 °C 时则不然, 表明甘氨酸的完全液化温度约为 290 °C。该研究运用高温高压可视化实验技术, 结合原位拉曼光谱分析技术, 厘清了甘氨酸水热液化过程中的不同温度下特征官能团拉曼峰强的变化规律, 为深入了解藻类水热液化过程机理、推进生物质能的开发利用提供必要的实验依据, 具有重要的科学意义和现实意义。

关键词 甘氨酸; 水热液化; 原位拉曼光谱; 反应动力学

中图分类号: O69 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)11-3448-06

引言

生物质能的萃取和利用已成为各国绿色能源的研发热点, 藻类的水热液化研究位列其中。由于水热液化技术具有无需预处理、对设备条件要求较低等优势, 可实现更高的经济效益, 是将微藻转化为液体燃料的主要途径^[1-2]。生物质中蛋白质是生物油的主要来源之一, 水解易产生小分子的氨基酸, 进一步发生脱氨、脱羧等反应^[3]。

氨基酸降解主要途径包括脱氨(生成氨和有机酸)和脱羧

(生成碳酸和胺), 主要降解产物有烃类、胺类、醛类和酸类^[6], 具体反应随氨基酸的种类和反应环境不同而变化。Klingler 等^[7]研究了以甘氨酸在亚水和超临界水分解过程(1.0 和 2.0 Wt%, 250~450 °C, 24~34 MPa, 2.5~35 s), 构建了以氨基酸脱羧和脱氨为主要降解途径的反应网络。

蛋白质模型化合物甘氨酸作为重要中间反应物之一, 其结构较为简单, 通过研究甘氨酸水热液化过程可为分析复杂的生物质水热液化反应奠定基础^[4-5]。然而关于甘氨酸在高温高压水中分解过程的基础研究工作尚不完善^[8-10], 有必要深入地了解其水热反应过程的动力学特征。原位拉曼是表征

收稿日期: 2021-04-09, 修订日期: 2021-07-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(41674097)资助

作者简介: 金王君, 1997 年生, 中国科学院深海科学与工程研究所硕士研究生 e-mail: jinwangjun18@mails.ucas.ac.cn

李艳, 女, 1995 年生, 中国科学院深海科学与工程研究所博士研究生 e-mail: liy@idsse.ac.cn

金王君, 李艳: 并列第一作者 * 通讯作者 e-mail: mei@idsse.ac.cn

有机反应机理的有效方法, 本文拟利用拉曼光谱分析方法, 观测反应过程中甘氨酸官能团的拉曼峰强变化, 以确定甘氨酸热分解进行的程度。同时根据 Avrami 的反应动力学模型获取甘氨酸液化过程中的反应动力学参数。

1 实验部分

1.1 仪器试剂

实验使用的原位拉曼测试平台(图 1)包括: Andor 激光显微拉曼光谱仪(Andor RTS2)和 FTIR600 控温台(Linkam)。实验中使用的样品为分析纯(AR)甘氨酸粉末(国药试剂集团), 超纯水配制 5 Wt%甘氨酸溶液, 其中超纯水通过超纯水机(四川优普超纯科技有限公司)制备。

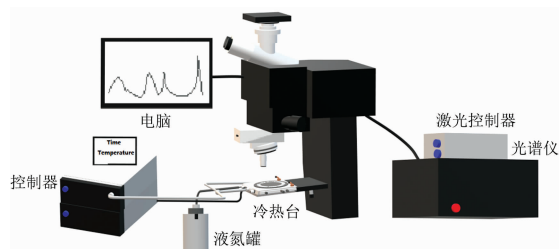


图 1 拉曼光谱分析测试平台示意图

Fig. 1 Schematic diagram of Raman spectrum analysis system

1.2 方法

将配制的 5 Wt%甘氨酸溶液注射置入一端焊封的熔融石英毛细管反应器(fused silica capillary reactor, FSCR), 溶液端浸于冰水中用氢氧焰将另一端焊封, 显微镜下确认, 最终制样效果如图 2 所示。将 FSCR 放入 Linkam FTIR600 控温台中置于配备 Andor 激光显微拉曼光谱仪的显微镜下, 激光器波长为 532 nm, 激光功率约为 305 mW, 物镜倍率为 20 倍。初始温度为室温 30 °C, 控制器设定为 50 和 100 °C · min⁻¹ 的升温速率加热到实验温度(270~290 °C), 压力值与反应温度下溶液的饱和蒸气压相对应, 反应时间设置为 10 min。从加热开始连续采集拉曼光谱, 谱图采集曝光时间为 5 s, 原位研究升温过程以及恒温条件下模型化合物水热液化过程中的结构变化特征。实验完成后, 将实验温度以 100

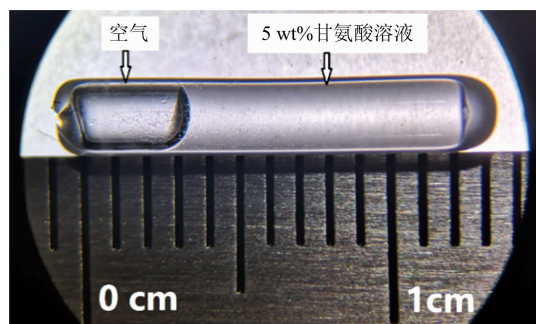


图 2 装有样品(5 Wt%甘氨酸溶液)的密封熔融石英毛细管反应器

Fig. 2 An image of a sample (5 Wt% glycine solution) sealed in fused silica capillary reactor

°C · min⁻¹ 的降温速率降回室温, 采集反应后产物的拉曼光谱。在数据分析过程中, 使用 Origin 软件对采集的拉曼光谱图进行 Savitzky-Golay 平滑及归一化处理。

2 结果与讨论

2.1 温度对甘氨酸液化过程的影响

常温下, 5 Wt%甘氨酸水溶液的拉曼光谱如图 3 所示。参考文献报道及模拟计算^[11-13], 图 3 中(896±5) cm⁻¹ 处为 C—C 伸缩振动峰, (1 031±5) cm⁻¹ 处为 C—N 伸缩振动峰, (1 331±5) cm⁻¹ 处为 CH₂ 摇摆振动峰, (1 413±5) cm⁻¹ 处为 COO⁻ 反对称伸缩峰, (2 976±5) cm⁻¹ 处为 CH₂ 伸缩振动峰。

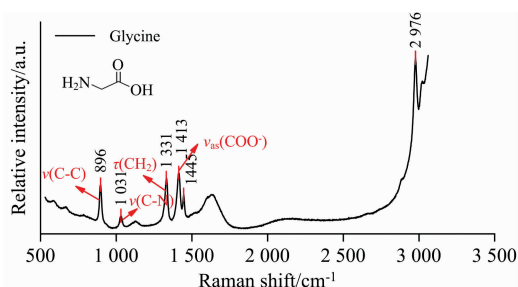


图 3 常温下 5 Wt%甘氨酸水溶液的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectrum of 5 Wt% glycine aqueous solution at room temperature

按照所述实验方法, 以 50 °C · min⁻¹ 分别升温至 270, 280 和 290 °C 等不同温度条件下开展实验。在每一设定的温度下, 实验时间为 10 min, 期间通过拉曼光谱观测 740~1 460 cm⁻¹ 波数段内的特征峰变化, 每隔 2 min 采一张谱, 记录的拉曼谱图示于图 4—图 6。

水热液化过程中, 甘氨酸特征拉曼峰的强度随热解反应时间的增加而降低。不同官能团的特征峰强度随时间变化的规律总结在图 7 中。如图 7 所示, 在固定温度的水热反应过程中, 各键的峰值强度随反应时间的延长不断减弱。对于同一种振动模式, 水热反应的温度越高, 峰值强度随时间衰减越快, 其中 C—C 伸缩振动衰减最明显, 290 °C 反应 10 min 后, C—C 伸缩振动强度衰减迅速直到基本消失, 表示溶液中此官能团基本全部分解。相比较而言, ν(C—N) 和 ν_{as}(COO⁻) 峰强随时间的衰减速率较缓。在 290 °C 温度下, 由于荧光的影响 ν(C—N) 拉曼峰无法采集, 但 ν_{as}(COO⁻) 拉曼峰强衰减明显加速, 说明 290 °C 是趋于将此官能团热解的临界温度。

在完成每段试验后, 降温至室温再运用拉曼光谱分析反应腔内是否有未分解的甘氨酸产物。图 8b—d 中分别示出了经过 270, 280 和 290 °C 实验后检测产物的拉曼光谱, 为了更好地比较, 反应前室温下甘氨酸溶液拉曼光谱也包括其中(图 8a)。从图 8 中可以看到, 在经过 270 和 280 °C 反应 10 min 后的产物中, 依旧可以检测到甘氨酸的三组特征峰(图中虚线示出), 说明甘氨酸未得到充分热解。明显地, 特征峰的强度随着温度的升高而降低(图 8b, c), 到 290 °C 时则完全

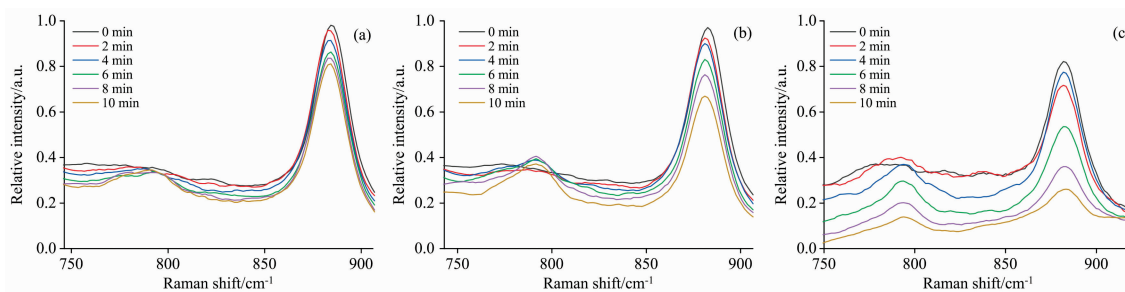


图 4 不同温度下甘氨酸特征拉曼峰 $\nu(\text{C}-\text{C})$ 随时间变化

(a): 270 °C; (b): 280 °C; (c): 290 °C

Fig. 4 The characteristic Raman peak of glycine, $\nu(\text{C}-\text{C})$, changes with time at different temperatures

(a): 270 °C; (b): 280 °C; (c): 290 °C

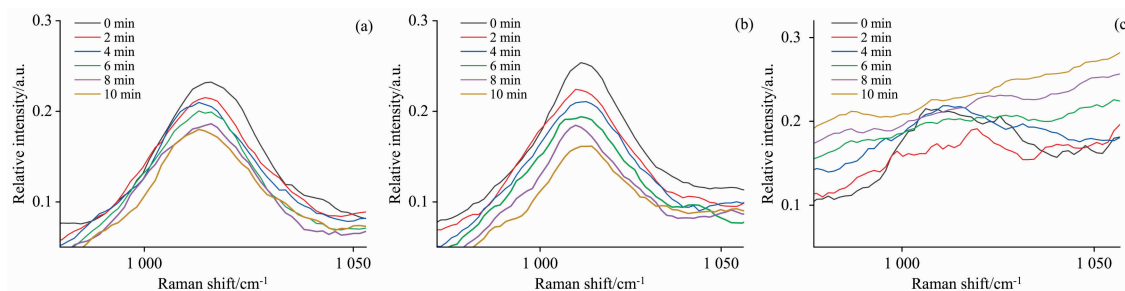


图 5 不同温度下甘氨酸特征拉曼峰 $\nu(\text{C}-\text{N})$ 随时间变化

(a): 270 °C; (b): 280 °C; (c): 290 °C

Fig. 5 The characteristic Raman peak of glycine, $\nu(\text{C}-\text{N})$, changes with time at different temperatures

(a): 270 °C; (b): 280 °C; (c): 290 °C

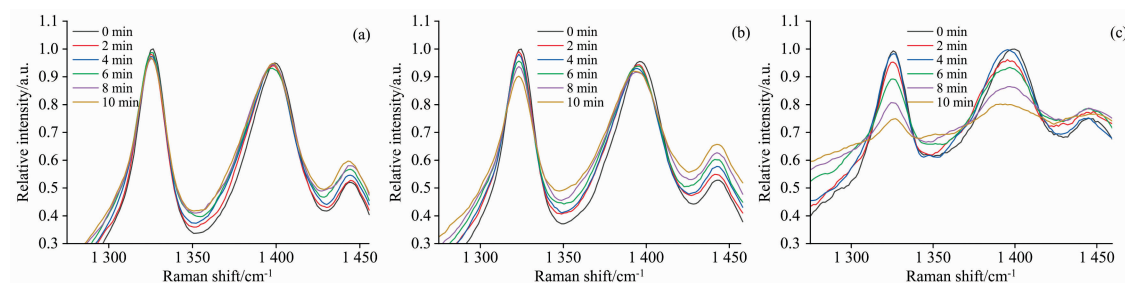


图 6 不同温度下甘氨酸特征拉曼峰 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 随时间变化

(a): 270 °C; (b): 280 °C; (c): 290 °C

Fig. 6 The characteristic Raman peak of glycine, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, changes with time at different temperatures

(a): 270 °C; (b): 280 °C; (c): 290 °C

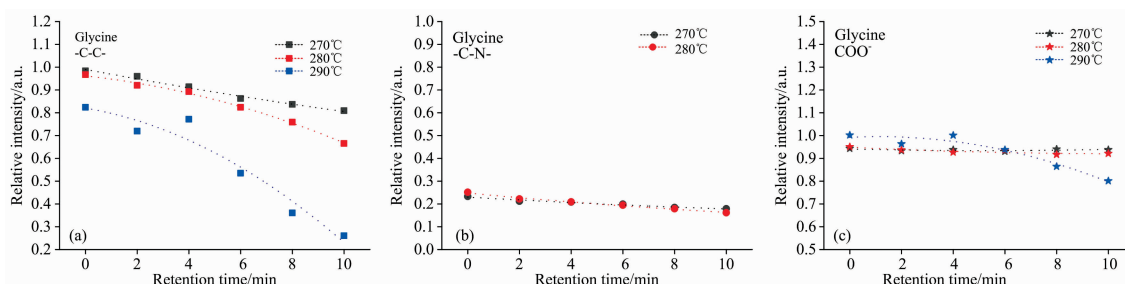


图 7 甘氨酸特征拉曼峰强度随时间的变化

(a): $\nu(\text{C}-\text{C})$; (b): $\nu(\text{C}-\text{N})$; (c): $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$

Fig. 7 The intensity of characteristic Raman peaks of glycine change with time

(a): $\nu(\text{C}-\text{C})$; (b): $\nu(\text{C}-\text{N})$; (c): $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$

消失(图 8d)。说明温度升高会加速甘氨酸的液化过程, 290 °C 条件下反应 10 min 后, 甘氨酸已趋于完全热解。

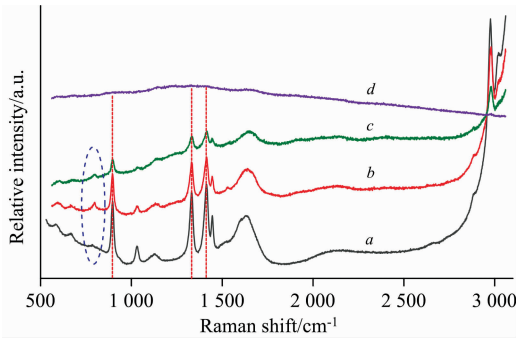


图 8 5 Wt% 甘氨酸水溶液热解反应前后的拉曼光谱对照图 a: 反应前室温下甘氨酸溶液光谱; b—d: 不同温度下反应后降温的产物光谱; b: 270 °C, c: 280 °C, d: 290 °C

Fig. 8 Raman spectra of 5 Wt% glycine aqueous solution before and after reaction

a: The spectrum of glycine solution at room temperature before reaction; b—d: The spectra of reactant after reaction at different temperatures; b: 270 °C, c: 280 °C, d: 290 °C

2.2 反应动力学分析

为进一步认识甘氨酸液化反应的动力学过程, 选取甘氨酸骨架碳链的特征振动模式, $\nu(\text{C}-\text{C})$, 进行定量分析。大量的研究指出, 拉曼散射的强度 (I) 在一定条件下与入射光强和待测样品浓度 (c) 成正比^[14]。

$$I \propto c \quad (1)$$

在水热液化反应过程中, 待测样品的浓度是反应时间的函数。根据 Avrami 模型^[15] 可进一步描述为

$$I_t = I_0 e^{-kt^n} \quad (2)$$

$$k = A e^{-Q/RT} \quad (3)$$

其中, I_t 为反应中某时刻的拉曼强度, I_0 为恒温状态下的初始拉曼强度, k 为反应速率, n 为反应级数, t 表示反应时间 (s), Q 是反应活化能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), R 表示摩尔气体常数 [$8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$], T 为温度 (K), A 为物质相关的指前系数。

假定反应为二级反应 ($n=2$), 对式 (2) 和式 (3) 分别进行对数运算, 得到

$$\ln \frac{I_t}{I_0} = -kt^2 \quad (4)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{Q}{RT} \quad (5)$$

运用实验中测得的 $I_t/I_0 \sim t$ 数据, 通过式 (4) 进行线性回归拟合 (图 9), 得到 k 值。相关数据示于表 1 中。

通过式 (5), 将获取的不同温度下的反应速率数据进行 $\ln k \sim 1/RT$ 拟合 (图 10), 其曲线斜率便是反应过程的反应活化能, 拟合计算的结果为 $357 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $R^2=0.92$ 。

这里需要指出的是, 在将样品封装在密封反应管的这类实验研究中, 实验压力会随着温度的提升而升高。而压力对

于官能团水热液化的影响会以活化体积乘积的形式包含在测定的活化能之中。由于实验中的压力值无法准确地度量, 压力的影响效应难以定量地予以估计。

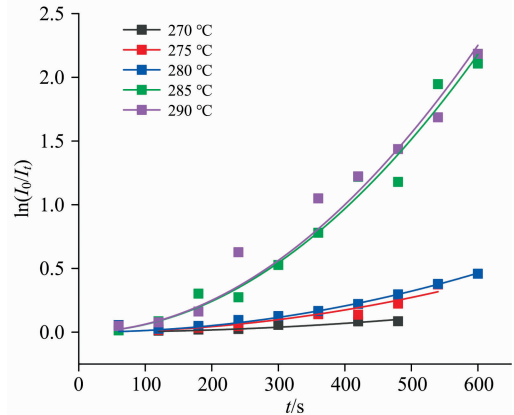


图 9 不同温度下 $\nu(\text{C}-\text{C})$ 的 $\ln(I_0/I_t) \sim t$ 的拟合曲线, 二次项系数即为此官能团的水热液化反应速率

Fig. 9 $\ln(I_0/I_t) \sim t$ fitting curve of C—C stretching Raman peak at different temperatures. The quadratic coefficient is denoted the rate for its hydrothermal liquefaction

表 1 不同温度下 $\nu(\text{C}-\text{C})$ 的拟合数据

Table 1 Fitting reaction constants of $\nu(\text{C}-\text{C})$ at different temperatures

| $T/^\circ\text{C}$ | $K/(\times 10^{-6})$ | n | R^2 |
|--------------------|----------------------|-----|-------|
| 270 | 0.43 | 2 | 0.88 |
| 275 | 1.09 | 2 | 0.93 |
| 280 | 1.29 | 2 | 0.98 |
| 285 | 6.06 | 2 | 0.98 |
| 290 | 6.26 | 2 | 0.96 |

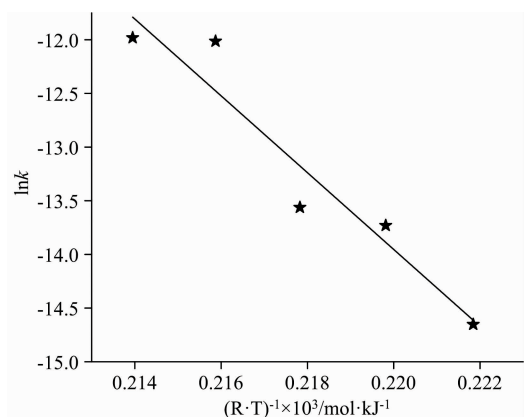


图 10 C—C 振动拉曼峰的 $\ln k - 1/RT$ 拟合曲线, 曲线斜率即为此官能团的水热液化反应活化能

Fig. 10 $\ln k - 1/RT$ fitting curve of C—C stretching Raman peak. The slope of the curve is the activation energy for its hydrothermal liquefaction

3 结 论

(1) 运用原位拉曼光谱分析技术, 获取了 5 Wt% 甘氨酸溶液在 270, 280 和 290 °C 水热反应过程中的相关官能团变化的拉曼光谱, 通过分析不同温度下 $\nu(\text{C}-\text{C})$, $\nu(\text{C}-\text{N})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 拉曼峰强度随时间的衰减, 深入了解藻类生物质能水热液化中的转化速率。

(2) 进一步地分析了甘氨酸水热液化反应的动力学过程, 通过 C—C 伸缩振动拉曼峰值强度定量计算出 270~290 °C 温度下反应速率常数 k 值, 并通过 k 值随温度变化的规律, 计算得到该官能团液化分解的活化能为 $357 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。通过分析甘氨酸水热反应后产物的拉曼光谱, 发现甘氨酸的完全水热液化温度约为 290 °C。

致谢: 衷心感谢高悦、赵霞在实验过程中的技术指导, 陈姜智、熊梦君关于文章提出的宝贵建议。

References

- [1] Kumar G, Shobana S, Chen W H, et al. *Green Chemistry*, 2017, 19(1): 44.
- [2] Birtill J, Centi G, et al. *Platinum Metals Review*, 2008, 52(4): 229.
- [3] Sato N, Quitain A T, Kang K, et al. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(13): 3217.
- [4] Chen Y, Wu Y, Hua D. *RSC Advances*, 2015, 5(24): 18673.
- [5] Elliott D C, Hart T R, Neuenschwander G G, et al. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2009, 28(3): 441.
- [6] Toor S S, Rosendahl L, Rudolf A. *Energy*, 2011, 36(5): 2328.
- [7] Klingler D, Berg J, Vogel H. *Journal of Supercritical Fluids*, 2007, 43(1): 112.
- [8] Valdez P J, Tocco V J, Savage P E. *Bioresource Technology*, 2014, 163: 123.
- [9] Yousefifar A, Baroutian S, Farid M M, et al. *Water Research*, 2017, 123: 607.
- [10] Changi S, Zhu M, Savage P E. *Chemsuschem*, 2012, 5(9): 1743.
- [11] ZHANG Ling, CAO Xiao-wei, ZHAO Hong-xia(张玲, 曹晓卫, 赵洪侠). *Chemical Research and Application(化学研究与应用)*, 2012, 24(3): 356.
- [12] SI Min-zhen, YUE Kai-hua, WU Rong-guo, et al(司民真, 岳开华, 武荣国, 等). *The Journal of Light Scattering(光散射学报)*, 2006, 18(4): 336.
- [13] De Gelder J, De Gussem K, Vandenabeele P, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007, 38(9): 1133.
- [14] Suzuki T. *Fuel & Energy Abstracts*, 1998, 39(3): 183.
- [15] Avrami M. *J. Chem. Phys.*, 1939, 7: 1103.

In Situ Raman Study and Kinetic Analysis of Hydrothermal Liquefaction of Glycine

JIN Wang-jun^{1, 2}, LI Yan^{1, 2}, ZHAO Yue³, MEI Sheng-hua^{1*}

1. Institute of Deep-Sea Science and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Sanya 572000, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100817, China

Abstract With the rapid development of social economy, the problem of energy shortage is becoming more and more prominent in the world. At present, the development and utilization of renewable energy has been listed as the priority area of energy development in China. Algae plants contain abundant biomass energy, and have advantages such as high photosynthetic efficiency, strong carbon fixation capacity, fast growth rate, and wide distribution of sources, which is recognized as the development direction of sustainable green and clean energy. Glycine is an important derivative product in the process of algal hydrothermal liquefaction. The thermomechanical properties of glycine during liquefaction are the basic elements to understand and optimize the technology of algal hydrothermal liquefaction. The study of glycine hydrothermal liquefaction process can lay a foundation for the analysis of complex biomass hydrothermal liquefaction reaction. In this study, based on the high temperature and high pressure visible reactor of fused silicon capillary reactor (FSCR), combined with Linkam FTIR600 temperature control platform and Andor laser Raman spectrometer, the liquefaction process of glycine aqueous solution at 270~290 °C (pressures approximate to the saturated vapor pressure of water at ambient temperatures) was studied in situ by Raman spectroscopy. The effects of temperature and reaction time on the thermal decomposition of functional groups of glycine solution were analyzed by observing the relative Raman intensity changes of C—C stretching vibration peak (897 cm^{-1}), C—N stretching vibration peak

(1 031 cm^{-1}) and C—O—O antisymmetric peak (1 413 cm^{-1}) during liquefaction. The activation energy, 357 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and reaction rate constant k at different temperatures were obtained by using Avrami kinetic model. The thermodynamic properties of glycine liquefaction process were quantitatively determined. It is found that within the same liquefaction reaction time (10 min), when the temperature is lower than 290 $^{\circ}\text{C}$, the $\nu(\text{C—C})$, $\nu(\text{C—N})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ characteristic peak of glycine aqueous solution can be observed in the reaction chamber after cooling, but not when the temperature is higher than 290 $^{\circ}\text{C}$, indicating that the complete liquefaction temperature of glycine is about 290 $^{\circ}\text{C}$. The present study, based on the high-temperature and high-pressure visualization technology combined with in-situ Raman spectroscopy analyses, reveals the variation of the Raman peak intensities of characteristic functional groups of glycine at different temperatures during the hydrothermal liquefaction and provides deep insights into the pathway of hydrothermal liquefaction of algae. It is of great scientific and practical significance to understand the mechanism of algal hydrothermal liquefaction and promote the development and utilization of biomass energy.

Keywords Glycine; Hydrothermal liquefaction; In-situ Raman spectrum; Kinetic analysis

(Received Apr. 9, 2021; accepted Jul. 2, 2021)

JIN Wang-jun and LI Yan: joint first authors

* Corresponding author

关于《光谱学与光谱分析》调整审稿费收费标准的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者：我刊自 2018 年 7 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 200 元/篇，在您投稿之前，为免受经济损失，请您必须考虑：

1. 没有创新的一般性稿件，请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件，请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件，请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10% 的稿件，请您不要投稿。

所投稿件经初审通过后，作者会收到缴纳审稿费的通知。请作者及时从我刊网站 (<http://www.gpxygpfx.com>) 查询稿件是否处于交审稿费状态，在收到通知后，请及时缴纳审稿费；如在 10 天之内没有收到您的审稿费，被视为自动放弃，我刊不再受理。交费后我刊开据增值税电子普通发票，并传至作者提供的电子邮箱，作者可自行打印。

联系电话：010-62181070, 62182998

电子邮箱：chngpxygpfx@vip.sina.com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱！

《光谱学与光谱分析》期刊社

2018 年 6 月 30 日