

# 树脂型固体酸催化水解稻草秸秆的 新工艺研究

朱建良, 凌吉廷, 项巍, 陈晓晔

(南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏南京 210009)

**摘要:** 对利用树脂型固体酸催化剂催化水解稻草秸秆制备可溶性糖工艺进行了研究, 单因素考察了固固比、固液比、反应温度、反应时间、秸秆目数对秸秆水解产率的影响。研究表明: 秸秆粉碎至 100 目, 常压下固液比(反应体系中固形物与液体质量比)为 1:10、固固比(树脂型固体酸与秸秆质量比)为 1:1、反应温度 100℃、反应时间 15 h 为最适反应条件, 在该条件下树脂型固体酸催化水解稻草秸秆反应的水解产率为 32.5%。该新工艺为稻草秸秆的水解利用开辟了一条绿色环保的新途径。

**关键词:** 生物质资源; 树脂型固体酸; 催化; 水解; 秸秆

中图分类号: TQ352

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)02-0037-03

## Study on catalytic hydrolysis of rice straw by solid acid catalyst

ZHU Jian-liang, LING Ji-ting, XIANG Wei, CHEN Xiao-ye

(College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Solid acid catalyst is used to hydrolyze rice straw in different reaction conditions in order to get soluble sugar. By single factor experiment, the effects of solid-solid ratio, solid-liquid ratio, reaction temperature, reaction time on the hydrolytic reaction of rice straw are investigated. The results show that the optimal reaction conditions are as follows: 1:10 of the solid-liquid ratio, 1:1 of the solid-solid ratio, 100℃ of reaction temperature, 15 hours of reaction time. Under the optimal conditions, the yield of catalytic hydrolysis is 32.5%. This new technology opens up a new environment-friendly way for the hydrolysis of rice straw.

**Key words:** biomass resources; solid acid catalyst; catalysis; hydrolysis; rice straw

植物秸秆是世界上分布最广、产量最多的可再生资源,其主要成分是木质纤维素,将其水解并利用的研究关系到国家能源安全和国民经济的可持续发展。木质纤维素由木质素、半纤维素和纤维素组成<sup>[1-2]</sup>。纤维素是由 D-葡萄糖以  $\beta$ -1,4-糖苷键组成的线性高分子化合物,每个纤维素分子由 800 ~ 1 200 个葡萄糖分子组成。木质素是植物纤维中的保护成分,由苯丙基丙烷单元通过醚键和碳-碳键连接而成,是具有三维结构的芳香族高分子化合物<sup>[3-5]</sup>。半纤维素的结构单元是木糖、阿拉伯糖、葡萄糖等以及这些糖甲基化、乙酯化单位和醛衍生物。植物秸秆的水解和利用主要涉及到木质素的脱除和半纤维素、纤维素的水解<sup>[6-8]</sup>。目前,秸秆的水解研究主要集中在酸法和酶法两方面。酸法包括稀酸法和浓酸法。但是,稀酸法需高温高压,对设备要求较高,耗能大;浓酸法需用大量的浓硫酸,该方法难以回收,工艺复杂,污染环境。酶法虽具有反应条件温和、对设备要求低等优点,但其成本高,速度慢,短期内难以在工业上有较大突破<sup>[9-12]</sup>。该课题组蒋朱克、杨晓瑞<sup>[13-14]</sup>已经对某些树脂型固体酸水解

稻草秸秆的工艺进行了初步探索。笔者对自制改性的树脂型固体酸催化水解稻草秸秆工艺进行了深入研究,确定了合适的催化水解反应工艺和条件,该工艺具有产物糖液易分离、不腐蚀设备、后处理简单、绿色环保及树脂型固体酸可重复利用等优点,是一条值得研究和开发的新工艺路线。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器

树脂型固体酸(磺酸型树脂),自制;稻草秸秆,取自南京地区,风干粉碎。美国戴安公司 P680 & U3000 型高效液相色谱(HPLC);天津市泰斯特仪器有限公司 FZ102 型微型植物粉碎机。

### 1.2 实验原理与方法

树脂型固体酸催化水解秸秆时,利用其表面的酸性基团与秸秆接触,对秸秆进行非均相催化将秸秆水解为较小分子的多糖,然后较小分子的多糖进入催化剂内部或在催化剂表面进一步被水解为单糖。

在密闭的三口烧瓶间歇反应器中,将一定量的

树脂型固体酸催化剂与秸秆加入,用一定量的去离子水浸没,将反应体系加热到一定温度进行水解。通过单因素考察反应时间、反应温度、固固比、固液比、秸秆目数对稻草秸秆水解产率的影响,以确定树脂型固体酸降解秸秆的最适工艺条件。

### 1.3 分析与测试

采用 HPLC 对反应液中的糖组分进行定量检测,稻草秸秆降解的可溶性糖主要是葡萄糖、木糖及阿拉伯糖,对这 3 种糖利用外标法进行测定,计算出秸秆水解所得可溶性总糖质量。稻草秸秆水解产率 = 总糖质量/植物秸秆质量 × 100%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应时间对秸秆水解产率的影响

在固液比 1:10、固固比 1:1、反应温度 100℃、秸秆 100 目条件下,考察了反应时间分别为 5、10、15、20 h 时对秸秆水解产率的影响,反应结果如图 1 所示。

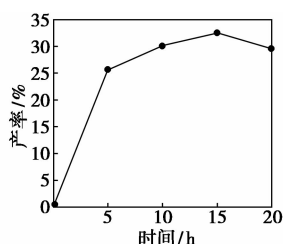


图 1 反应时间对稻草秸秆水解产率的影响

由图 1 可知,反应时间对秸秆的水解影响很大,在一定温度、固液比、固固比条件下,秸秆水解产率随时间延长而提高,前 10 h 反应增加趋势明显,在 15 h 稻草水解产率最高,为 32.5%。当反应到 20 h 时,稻草的水解产率反而降低,这是因为反应时间过长所得糖会分解成为糠醛等成分。针对该情况,进行了操作方式改进实验,即反应 15 h 后,将所得糖液分离出来,再补充去离子水继续水解余下的秸秆。经 60 h 水解反应,稻草秸秆的水解产率可达到 45.3%,有了明显提高。

### 2.2 反应温度对秸秆水解产率的影响

在固液比 1:10、固固比 1:1、反应时间 15 h、秸秆 100 目条件下,考察了反应温度分别为 70、80、90、100℃ 对秸秆水解产率的影响,结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出,稻草秸秆的水解产率随温度的升高而升高,在 100℃ 下,已经可以达到稀酸法水解稻草秸秆的一般水平,水解产率达到 32.5%。考虑到超过 100℃ 需采用耐压设备和搅拌装置,不仅

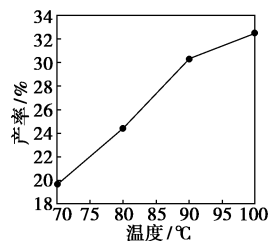


图 2 反应温度对稻草秸秆水解产率的影响

设备投入大且能耗高,故选择在 100℃ 下反应,靠水溶液的沸腾来实现固液物料的搅拌混合水解。

### 2.3 固固比对秸秆水解产率的影响

在固液比 1:10、反应时间 15 h、反应温度 100℃、秸秆 100 目条件下,考察了固固比分别为 1:3、1:2、1:1 和 2:1 对秸秆水解产率的影响,反应结果如图 3 所示。

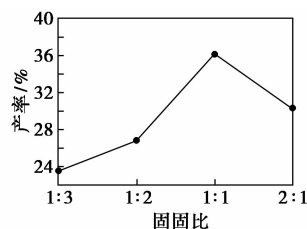


图 3 树脂型固体酸与秸秆质量比对稻草秸秆水解产率的影响

由图 3 可知,在固固比由 1:3 升至 1:1 时,反应所得稻草秸秆水解产率逐渐升高,产率由 23.2% 增高到 32.5%,在固固比为 1:1 与固固比 2:1 条件下,产率略有下降,这表明秸秆水解反应存在一个合适的固固比 1:1。树脂型固体酸的作用部位为其表面的酸性基团,当树脂型固体酸少时,秸秆与树脂型固体酸作用基团接触少,树脂型固体酸不能最大限度地水解秸秆;树脂型固体酸多时,秸秆可以接触到酸性基团,但由于树脂型固体酸催化剂太多影响反应体系的混合流动,反而会使秸秆水解产率不高。固固比 1:1 为最适反应比例,此时秸秆的水解产率为 32.5%。

### 2.4 固液比对秸秆水解产率的影响

在固固比 1:1、反应温度 100℃、反应时间 10 h、秸秆 100 目条件下,考察了固液比分别为 1:5、2:15、1:10 和 2:25 对秸秆水解产率的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可看出,在固液比为 1:10 时水解反应最佳,当固液比过大或过小时水解产率比最佳时低,其原因是固液比过大影响反应体系的混合流动,使秸秆与树脂型固体酸表面作用基团不能良好接触,

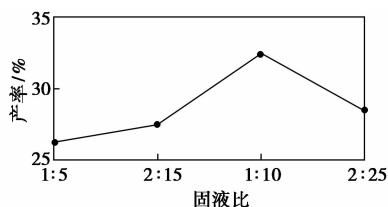


图4 固液比对稻草秸秆水解产率的影响

影响非均相催化使水解反应;固液比过小,由于水溶液太多催化剂量太少,也不利于秸秆与催化剂表面的活性基团进行良好接触。因此确定最佳固液比为1:10,此时稻草水解产率为32.5%。

### 2.5 秸秆目数对秸秆水解产率的影响

在固液比1:10、固固比1:1、反应时间15 h、温度100℃条件下,将秸秆分别粉碎至60、80、100、120目,考察秸秆粉碎目数对秸秆水解产率的影响,结果如图5所示。

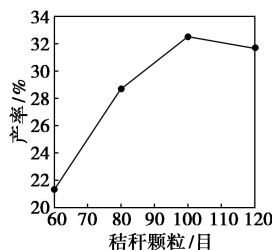


图5 秸秆目数对稻草秸秆水解产率的影响

由图5可知,稻草秸秆的水解产率随着颗粒直径的减小而增高,在100目时,秸秆的水解产率达到32.5%,随着秸秆颗粒直径的减小,秸秆的比表面积增大,能够使秸秆与树脂型固体酸表面的酸性基团更好地接触,从而提高秸秆水解产率。当秸秆粉碎至120目时,稻草秸秆的水解产率与100目时相比略有下降,这是因为树脂型固体酸表面的有效催化活性基团是一定的,当秸秆的直径过小时比表面积过大,反而使部分秸秆不能接触到活性基团,而且将秸秆粉碎过小所需能耗大,因此确定100目为最适反应目数。

### 2.6 最适条件下的秸秆水解反应考察

树脂型固体酸水解稻草秸秆的最适反应条件为固液比1:10,固固比1:1,反应时间15 h,温度100℃,秸秆粉碎至100目。在此最适反应条件下,10 g 秸秆经一次水解反应过滤得到糖液为250 mL。液相色谱测得其中的木糖质量浓度为12.98 g/L,葡萄糖质量浓度为0.96 g/L,阿拉伯糖质量浓度为3.41 g/L,稻草秸秆的水解产率为32.5%。根据秸秆组分和实验结果分析可知,该树脂型固体酸对半

纤维素的水解率较高,而对纤维素和木质素的降解能力较弱。

## 3 结语

作为秸秆水解的绿色环保新工艺,笔者采用树脂型固体酸催化水解稻草秸秆并探讨了影响水解产率的影响因素,得到最适反应条件:秸秆粉碎至100目,常压下固液比为1:10,固固比为1:1,反应温度100℃,反应时间15 h,此时稻草秸秆的水解产率为32.5%,达到了酸法和酶法的水解水平。由于该新工艺存在明显的环保和产物洁净优势,值得进一步推广和放大研究。

## 参考文献

- [1] Zhao H, Kwak J H, Zhang Z C, *et al.* Studying cellulose fiber structure by SEM, XRD, NMR and acid hydrolysis [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007(68): 235 - 241.
- [2] 杨淑蕙. 植物纤维化学[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2001.
- [3] Chandrakant P, Bisaria V S. Simultaneous bioconversion of cellulose and hemicellulose to ethanol[J]. *Crit Review Biotechnology*, 1998, 18: 295 - 331.
- [4] Martinez J M, Reguant J, Montero M A, *et al.* Hydrolytic pretreatment of softwood and almond shells; Degree of polymerization and enzymatic digestibility of the cellulose fraction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36: 688 - 696.
- [5] Beall D S, Ohta K, Ingram L O. Parametric studies of ethanol production from xylose and other sugars by recombinant *Escherichia coli*[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1991, 38: 296 - 303.
- [6] 杨涛, 马美湖. 纤维素类物质生产酒精的研究进展[J]. *中国酿造*, 2006, 161(8): 11 - 15.
- [7] 张木明, 徐振林, 张兴秀, 等. 预处理对稻草秸秆纤维素酶解产糖及纤维素木质素含量的影响[J]. *农产品加工*, 2006(3): 4 - 6.
- [8] 汪维云, 朱金华, 吴守一. 纤维素科学及纤维素酶的研究进展[J]. *江苏理工大学学报*, 1998, 19(3): 11.
- [9] 孙勇, 林鹿, 邓海波, 等. 麦草纤维在甲酸体系中的水解动力学研究[J]. *江西农业大学学报*, 2008, 30(1): 154 - 159.
- [10] Sun Y, Cheng J Y. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83: 1 - 11.
- [11] 徐智策, 张志艳, 张晓燕. 固体超强酸催化剂研究综述[J]. *科技信息*, 2008(25): 21 - 22.
- [12] Satoh K, Matsushashi H, Arata K. Alkylation to form trimethylpentanes from isobutane and 1-butene catalyzed by solid superacids of sulfated metaloxides[J]. *Appl Catal A*, 1999, 189: 35 - 44.
- [13] 蒋朱克, 陈晓晔, 凌吉廷, 等. 固体超强酸  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  催化降解稻草秸秆的研究[J]. *粮油加工*, 2009(7): 131 - 133.
- [14] 杨晓瑞, 陈晓晔, 邱晔平, 等. 阳离子树脂催化水解秸秆的研究[J]. *食品研究与开发*, 2009, 29(10): 23 - 25. ■