

马来酸催化竹屑水解高收率制备戊糖的工艺研究

林艳^{1*}, 房桂干^{1,2}, 邓拥军¹

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 生物质化学利用国家工程实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏南京 210042; 2. 南京林业大学资源高效加工利用协同创新中心, 江苏南京 210037)

摘要: 采用单因素实验和正交实验对马来酸催化竹黄废屑半纤维素水解条件进行了优化研究。实验结果表明, 在竹屑半纤维素水解过程中, 液固比的影响最显著。随着马来酸浓度增大, 戊糖收率呈升高趋势。在马来酸浓度为 0.3 mol/L 下, 最优实验条件为: 水解温度为 140℃, 水解时间为 8 h, 液固比为 50:1, 在此条件下的戊糖收率为 98.15%, 失重率为 22.17%。

关键词: 竹屑; 马来酸; 半纤维素水解; 戊糖

中图分类号: TQ353

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)02-0095-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.02.021

Preparation of pentose with high yield from bamboo sweeps catalyzed by maleic acid

LIN Yan^{1*}, FANG Gui-gan^{1,2}, DENG Yong-jun¹

(1. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, CAF, National Engineering Laboratory for Biomass Chemical Utilization, Key and Open Laboratory on Forest Chemical Engineering, SFA, Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China; 2. Collaborative Innovation Center for High Efficient Processing and Utilization of Forestry Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: The hydrolysis conditions of bamboo sweeps hemicelluloses catalyzed by maleic acid are optimized using single factors and orthogonal experiments. The results show that the liquid-solid ratio has the most significant effect on the hydrolysis process of bamboo sweeps hemicellulose. With the increase of maleic acid concentration, the pentose yield can be increased up to 99.88%. Under 0.3 mol/L of maleic acid concentration, the optimum hydrolysis conditions are as follows: 140℃ of hydrolysis temperature, 8 hours of the hydrolysis time and 50 of liquid-solid ratio. Under the optimal condition, the pentose yield is 98.15% and weight lose rate is 22.17%.

Key words: bamboo sweeps; maleic acid; hemicelluloses hydrolysis; pentose

生物质资源是地球上丰富的可再生资源, 具有来源广泛、成本低廉、清洁可再生的优点, 对生物质进行转化用以生产生物质能源的研究受到广泛关注^[1-2]。

木质纤维素类生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成, 其中, 半纤维素的质量分数约占 20%~35%。半纤维素可作胆固醇抑制剂、镇静剂等^[3], 其经水解可制备功能性低糖, 还可用以生产乙醇、糠醛、木糖醇等工业产品^[4-8]。在半纤维素转化为生物质能源及化学品过程中, 必须首先对其进行预处理。在众多预处理方法中, 稀酸是应用最广泛且廉价有效的预处理方法之一, 使用较多的主要有盐酸、硫酸、甲酸等^[8-11]。与无机酸相比, 有机酸

的酸性较低, 催化半纤维素水解时选择性高。马来酸是一种二元羧酸, 具有 2 个 pK_a 值, 对半纤维素的水解应该具有较好的催化效果^[12]。竹黄废屑是竹子加工过程中产生的主要废弃物。笔者以竹材废屑为原料, 研究了马来酸催化竹屑半纤维素水解的最优条件, 为竹材废屑的资源化利用提供依据。

1 实验

1.1 原料与仪器

实验原料为四川某制浆厂备料车间生产的慈竹竹黄废屑, 自然风干后, 经粉碎后筛取 20 目以下的原料封袋保存, 测试其主要化学成分: 综纤维素质量分数为 65.89%, 聚戊糖质量分数为 20.13%, 酸不

收稿日期: 2016-07-22

基金项目: “十二五”国家科技支撑项目(2012BAD23B02B02); 江苏省生物质能源与材料重点实验室项目(JSBEM-S-201510); 江苏省自然科学基金(BK20160151)

作者简介: 林艳(1985-), 女, 博士, 助理研究员, 主要从事生物质资源利用及功能材料开发研究, 通讯联系人, 025-85482542, linyan1219@163.com。

溶木素质量分数为 27.39%，灰分质量分数为 5.59%；葡萄糖、D-木糖、间苯三酚、冰醋酸、盐酸、马来酸，均为分析纯试剂；实验过程中均使用去离子水。

微型植物粉碎机；DF-101SA-H 集热式恒温加热搅拌机；756MC 光栅分光光度计；电子天平。

1.2 试验方法

1.2.1 竹屑水解实验

称取绝干质量为 2.40 g 竹黄废屑于 250 mL 磨口锥形瓶中，根据实验设计按一定液固比加入适当浓度的马来酸，置于恒温加热磁力搅拌器中，开启磁力搅拌及冷凝装置。水解反应结束后，迅速冷却锥形瓶，用布氏漏斗过滤，收集滤液，测试其中戊糖的质量，计算戊糖收率；水解残渣用去离子水洗至中性，并将残渣置于 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干至恒重，计算失重率。

戊糖收率 =

$$(\text{水解液中戊糖质量} / \text{原料中聚戊糖质量}) \times 100\%$$

$$\text{失重率} = (\text{水解残渣绝干质量} / \text{原料绝干质量}) \times 100\%$$

1.2.2 正交实验

在单因素实验的基础上，根据最佳实验条件，选取影响戊糖收率的 3 个主要因素和最优点左右各一点作为水平设计正交实验。以戊糖收率为评价指标，考察竹黄废屑半纤维素水解的最优条件。

1.2.3 水解液中戊糖质量的测定

采用间苯三酚法测定水解液中戊糖的质量分数，具体方法如下^[13-14]：

(1) 溶液的配制

间苯三酚显色剂：精确称取 2.000 g 间苯三酚溶于 110 mL 冰醋酸中，然后分别加入 10 mL 无水乙醇、2 mL 盐酸和 1 mL 葡萄糖溶液(17.5 g/L)，混合均匀后静置备用，现配现用。

木糖标准溶液：精确称取 80℃ 干燥至恒重的 D-木糖 0.500 0 g，定容至 100 mL，得到 5 mg/mL 的木糖标准溶液。

(2) 木糖标准曲线

于 25 mL 刻度试管中依次加入 0.0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mL 的木糖标准溶液和 1.0 mL 稀释过的水解液，再分别用去离子水补加至 2.0 mL，然后向各试管中加入 10 mL 间苯三酚显色剂，放入沸水中 10 min(试管放入后水重新沸腾时算起)。取出试管后以流动水迅速冷却至室温，再定容至 25 mL。以去离子水作参比，用 1 cm 比色皿在 553 nm 处测定其吸光度。以木糖质量浓度为横坐

标，对应的吸光度为纵坐标，绘制标准曲线，结果如图 1 所示，所得标准曲线方程为 $Y = 0.00134X + 0.03993$ ， $R^2 = 0.999$ 。根据标准曲线及稀释倍数可计算得到水解液中戊糖质量。

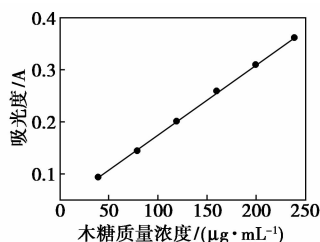


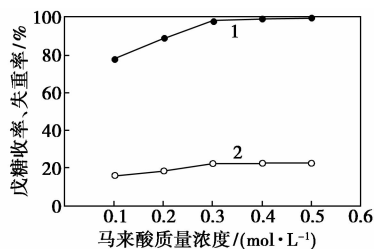
图 1 木糖标准曲线

2 结果与讨论

2.1 竹黄废屑半纤维素水解的单因素实验

2.1.1 马来酸浓度的影响

影响半纤维素水解的主要因素有酸的种类和浓度、水解温度、水解时间、液固比等。在设定液固比为 50:1 (mL/g)，水解温度为 140℃，水解时间为 8 h 条件下，探索了马来酸浓度对竹屑水解效果的影响，结果如图 2 所示。



1—戊糖收率；2—失重率

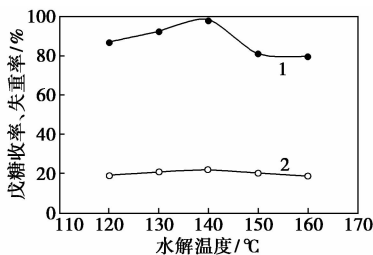
图 2 马来酸浓度对竹黄废屑水解的影响

由图 2 可知，马来酸对竹屑半纤维素水解有良好的催化效果，戊糖收率达到 80% 以上，明显高于文献[15-16]中稀硫酸和固体酸的催化结果。同时也可看出，随着马来酸浓度的提高，水解液中戊糖收率呈现增大趋势，最高可达 99.88%。这是因为马来酸是二元羧酸，分子中氢离子不完全解离，解离的氢离子与半纤维素分子中的糖苷键作用使其断裂，而未解离的氢离子与糖环上的羟基相互作用，两种作用的结果使得半纤维素分子链变得易水解。当马来酸浓度为 0.3 mol/L 时，戊糖收率达到 98.15%；继续增大到 0.5 mol/L 时，戊糖收率增大程度有限。另外，原料失重率在小范围内变化，其与戊糖收率相似表现为增大趋势。在马来酸浓度较高时，失重率明显增大，达到 22.17% 以上，高于

原料中聚戊糖总质量分数 20.13%,这是由于反应中有少量纤维素水解。结合经济因素及水解效果的考虑,马来酸催化竹屑半纤维素水解的最佳浓度为 0.3 mol/L。

2.1.2 水解温度的影响

反应温度是影响反应速率和反应进行的重要因素,根据范特霍夫规则,反应温度每升高 10℃,化学反应的速率常数约增大到原来的 2~4 倍。在马来酸浓度为 0.3 mol/L,液固比为 50:1,水解时间为 8 h 条件下,考察了水解温度对竹屑水解效果的影响,结果如图 3 所示。



1—戊糖收率;2—失重率

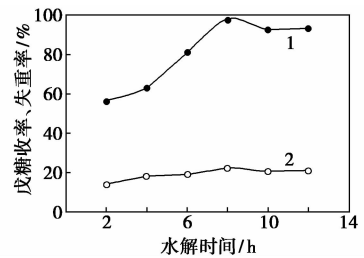
图3 反应温度对竹黄废屑水解的影响

由图 3 可知,随着水解温度的升高,竹黄废屑半纤维素水解戊糖收率和失重率先增大后减小。在 140℃ 时,戊糖收率和失重率均最大,分别为 98.15% 和 22.17%。在超过 140℃ 时,戊糖收率急剧下降。由此可见,在此反应中水解温度对竹黄废屑半纤维素的水解有非常重要的影响。这是由于马来酸特殊的弱酸性羧酸结构,在反应温度不高时随着温度的升高,半纤维素的水解逐渐增强,戊糖收率增大,且均在 90% 以上,比稀硫酸及固体酸催化时的最佳收率更高。但当温度过高时,体系中产物降解速率增大,且降解增大的趋势强于水解反应,于是戊糖收率达到最大值后会降低。

2.1.3 水解时间的影响

在马来酸催化水解竹黄废屑反应中,随着反应的进行,各种副反应会影响戊糖收率的大小,因此,选择适宜的水解时间非常重要。在马来酸浓度为 0.3 mol/L,液固比为 50:1,水解温度为 140℃ 条件下,考察了水解时间对竹黄废屑水解结果的影响,结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出,水解液中戊糖收率随着水解时间的延长呈现先增大后减小,随后趋于稳定的规律,在水解 8 h 时,戊糖收率和失重率均为最大。这是因为随着水解时间的延长,半纤维素水解逐渐增强,戊糖收率增大;当水解时间过长时,体系中降解



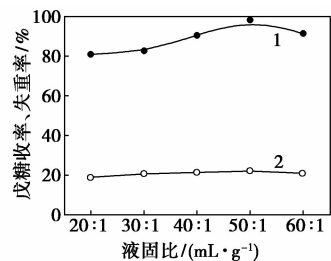
1—戊糖收率;2—失重率

图4 水解时间对竹黄废屑水解的影响

副反应显著,戊糖收率有所降低。由于马来酸的弱酸性特点,在后阶段体系中戊糖的生成反应与降解副反应将会基本趋于平衡,整体来看,反应时间以为 8 h 为宜。

2.1.4 液固比的影响

在马来酸浓度为 0.3 mol/L,水解温度为 140℃,水解时间为 8 h 的条件下,考察了不同液固比对竹黄废屑水解效果的影响,结果如图 5 所示。



1—戊糖收率;2—失重率

图5 液固比对竹黄废屑水解的影响

由图 5 可看出,随着液固比的增加,水解液中戊糖收率呈先增大后减小的趋势,且在液固比为 50:1 时戊糖收率最高,达到 98.15%。这是因为液固比太小会影响药液与原料渗透,渗透效果不好,反应不充分,戊糖收率不高。随着液固比的提高,药液与原料充分混合,有利于药液的渗透而与半纤维素反应后戊糖收率升高。当液固比过高时,由于马来酸摩尔浓度相同,则反应中实际的马来酸浓度过高,半纤维素水解增强的同时也促使降解副反应加剧,从而使戊糖收率降低。由此可见,液固比以 50:1 为宜。

2.2 正交实验

由单因素实验结果可知,除马来酸浓度外,其他 3 个因素对戊糖收率均有复杂的影响,呈先升高后降低的趋势。综合考虑,在马来酸浓度为 0.3 mol/L 条件下,选择 A(水解温度,℃)、B(水解时间,h)和 C(液固比,mL/g)3 个影响因素设计正交实验,正交

表 $L_9(3^4)$ 如表 1 所示,以戊糖收率为指标评价实验结果,所得结果如表 2 所示。

表 1 正交实验因素与水平表

水平	因素		
	A	B	C
1	130	7	40:1
2	140	8	50:1
3	150	9	60:1

在表 2 中, k_1 、 k_2 、 k_3 反映同一因素在不同水平下对戊糖收率影响的大小。比较表 2 中 k 值大小可知,三因素的最优组合为 A3B2C2。按此条件进行验证实验,戊糖收率为 81.20%,比表中 A3B3C2 所得结果差。由此表明 A3B2C2 不是最优组合。

极差 R 反映该列因素在水平波动时戊糖收率的变化幅度。 R 值越大,说明该因素对戊糖收率的影响越大。由表 2 可知,影响戊糖收率的因素顺序由大到小依次为 C、A、B,即液固比对马来酸催化竹屑半纤维素水解影响最显著,水解温度次之,水解时间的作用最小。结合单因素实验及 k 值大小可知最佳的液固比为 50:1,即 C2;最适宜反应温度为 140℃,即 A2。于是分别进行 A2B2C2 和 A2B3C2 两组验证实验,所得的戊糖收率分别为 98.15% 和 95.61%。由此可确定马来酸催化竹黄废屑半纤维素水解的最优方案为 A2B2C2,即水解温度为 140℃,水解时间为 8 h,液固比为 50:1,在此条件下得到的戊糖收率为 98.15%,失重率为 22.17%。

表 2 正交实验结果

序号	A	B	C	误差项	戊糖收率/%	失重率/%
1	1	1	1	1	84.90	80.44
2	1	2	2	2	92.47	20.97
3	1	3	3	3	82.51	20.47
4	2	1	2	3	94.24	21.01
5	2	2	3	1	84.90	19.56
6	2	3	1	2	86.50	22.38
7	3	1	3		82.30	20.43
8	3	2	1	3	91.36	21.18
9	3	3	2	1	97.24	21.34
k_1	86.63	87.15	87.59	89.01		
k_2	88.55	89.58	94.65	87.09		
k_3	90.30	88.75	83.24	89.37		
R	3.67	2.43	11.41			

3 结论

(1)在马来酸催化竹黄废屑半纤维素水解过程中,戊糖收率随马来酸浓度增大而增大,其最适宜的酸浓度为 0.3 mol/L。3 个因素对竹屑水解的影响由大到小依次为:液固比、水解温度、水解时间。

(2)在马来酸浓度为 0.3 mol/L 条件下,通过单因素实验、正交实验得到的最优实验条件为:水解温度为 140℃,水解时间为 8 h,液固比为 50:1,此时的戊糖收率为 98.15%,失重率为 22.17%。

参考文献

- [1] Rahman S H A, Choundhury J P, Ahmad A L, Production of xylose from oil palm empty fruit bunch fiber using sulfuric acid[J]. Biochemical Engineering Journal, 2006, 30(1): 97-103.
- [2] Francesco C. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals[J]. Energy Conversion and Management, 2010, 51(7): 1412-1421.
- [3] 张益, 胡惠仁, 石淑兰. 半纤维素的应用[J]. 天津造纸, 2006, (2): 16-18.
- [4] Mamman A S, Lee J M, Kim Y C, et al. Dilute acid hydrolysis reaction of biomass hemicellulose[J]. Biofuels Bioproducts & Biorefining-Biofpr, 2008, 2: 438-454.
- [5] 张海燕, 周玉杰, 李晋平, 等. 稀碱预处理棕榈残渣制备纤维乙醇[J]. 生物工程学报, 2013, 29(4): 490-500.
- [6] 张爱萍, 谢君. 生物质制乙醇预处理方法的研究进展[J]. 华南农业大学学报, 2014, 35(4): 77-84.
- [7] 方祥年, 黄炜, 夏黎明. 半纤维素水解液中抑制物对发酵木糖醇的影响[J]. 浙江大学学报(工学版), 2005, 39(4): 547-551.
- [8] 蒋发现, 徐勇, 朱均均, 等. 稀酸预处理玉米秸秆中 4 中非木质素组分的降解规律研究[J]. 林产化学与工业, 2015, 35(2): 38-46.
- [9] 朱涛, 李凭力, 马赛, 等. 甲酸催化玉米芯水解生产木糖的动力学[J]. 化工进展, 2014, 33(7): 1725-1729.
- [10] 林玲, 马晓娟, 曹石林, 等. 草酸处理竹材的水解液 pH 值与水解得率的关系[J]. 中国造纸学报, 2014, 29(1): 11-15.
- [11] 钟馨, 蒋崇文, 周克渊. SO_4^{2-}/Ti -MCM-41 固体酸催化半纤维素水解动力学研究[J]. 纤维素科学与技术, 2014, 22(1): 36-41.
- [12] Lu Y, Mosier S N. Kinetic modeling analysis of maleic acid catalyzed hemicelluloses hydrolysis in corn stover[J]. Biotechnology and Bioengineering, 2008, 101(6): 1170-1180.
- [13] 王君福, 吴丁丁, 刘倩倩, 等. 间苯三酚法测定玉米芯水解液中木糖含量[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(22): 13542-13544.
- [14] 刘键, 王燕, 张彦青, 等. 啤酒中戊聚糖检测方法的比较[J]. 食品与发酵工业, 2012, 38(4): 165-170.
- [15] 别士霞, 沈葵忠, 房桂干, 等. 酸水解竹黄半纤维素制备戊糖的工艺研究[J]. 化学工业与工程技术, 2014, 35(2): 43-46.
- [16] 项巍, 朱建良. 固体酸催化半纤维素水解的基础动力学研究[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(20): 12560-12561, 12580. ■