

木质纤维素超临界水解糖化产物分析的研究

段 媛¹, 万金泉^{1,2}

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006;

2. 制浆造纸国家重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 在超临界条件下水解桉木, 探讨了反应时间对液体产物分布的影响。结果表明: 反应时间对葡萄糖、纤维二糖、木糖、5-羟甲基糠醛(5-HMF)的产率影响明显, 最大分别为 17.17%、2.58%、6.82%、12.70%。同时, 低聚糖的种类会随着反应时间的延长而变化。水解液的主要组分为: 低聚糖、纤维二糖、葡萄糖、木糖、5-HMF、糠醛、酚类物质, 以及呋喃、酮、醛、醇、有机酸、芳香族和脂肪类化合物等, 且产物种类和浓度受反应时间的影响。在超临界水中, 桉木的水解和热解反应同时发生。另外, 木质素的存在影响桉木超临界水解的产率。

关键词: 木质纤维素; 超临界水解; 低聚糖; 葡萄糖; 产物分析

中图分类号: TQ352

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)07-0040-03

Analysis on products of saccharification of lignocelluloses in supercritical water

DUAN Yuan¹, WAN Jin-quan^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006,

China; 2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology,

Guangzhou 510640, China)

Abstract: Eucalyptus is hydrolyzed in supercritical water. The effect of reaction time on the composition of hydrolysate is studied. The results show that, the reaction time greatly influences the yields of glucose, cellobiose, xylose and 5-HMF. The corresponding maximum yields are 17.17%, 2.58%, 6.82% and 12.70%, respectively. The sorts of oligosaccharide vary with the reaction time. The main components of hydrolysate is composed of oligosaccharide, cellobiose, glucose, xylose, 5-HMF, furfural, phenols, and some others such as furan, ketone, aldehyde, alcohols, organic acid, aromatic and lipid. In supercritical water, the hydrolysis and pyrolytic reactions of eucalyptus are happened at the same time. In addition, the hydrolysis of eucalyptus is influenced by the presence of lignin.

Key words: lignocelluloses; supercritical hydrolysis; oligosaccharide; glucose; products analysis

生物质作为丰富的可再生资源而越来越受到重视, 超临界水解制取可发酵糖从而生产燃料乙醇以其反应迅速、无需催化剂、无产物抑制、葡萄糖的转化率高等优点受到研究者的关注^[1]。木质纤维素是一种天然的复杂的聚合物, 主要有纤维素、半纤维素和木质素, 纤维素构成纤维细胞壁的网状骨架, 半纤维素和木质素填充在纤维素之间^[2]。由于天然的木质纤维素复杂的结构和组分, 国内外的研究主要集中在模型物, 如微晶纤维素、葡萄糖、木糖等单一物质的超临界水解规律、水解动力学及水解机理的研究上^[3-5], 而关于木质纤维素研究较少。笔者以桉木为原料, 研究其在超临界条件下水解产物的分布。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

原料为桉木, 经晒干粉碎为 40 目的颗粒, 于 105℃ 烘干 4 h 至恒重。桉木化学组分为: 纤维素 45.90%; 半纤维素 25.82%; 木质素 23.61%; 灰分 0.38%。德国 Bruker 公司 MALDI-TOF-MS; 美国戴安 ICS-3000 型离子色谱; 美国安捷伦 7890A 型气相色谱和 5975C 型质谱。

1.2 实验方法

将 1 g 桉木粉与 50 mL 蒸馏水混合, 加入反应管密封后, 置于 380℃ 的高温盐浴锅中。在到达反应时间后, 迅速取出反应器并置于冷水浴中冷却。

收稿日期: 2011-04-11

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2009ZM0184)

作者简介: 段媛(1987-), 女, 硕士生, duanyuan1900@sohu.com; 万金泉(1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事工业废水污染控制及清洁生产新技术的研究, 通讯联系人, ppjqwan@scut.dru.cn。

表观反应时间定义为反应管在盐浴锅中的停留时间。反应时间代表的是原料的实际反应时间,由表观反应时间减去反应管的升温时间,以下时间均代表实际反应时间。待反应管充分冷却后,取出反应产物过滤,滤液进行分析测试。

2 结果与讨论

2.1 低聚糖分析

MALDI-TOF-MS 在分析低聚糖时会受到 Na^+ 或是 K^+ 的影响,本研究中存在 Na^+ 干扰,低聚糖的分子质量均较正常值高出 23。

在反应初始的 30 s 时,少量纤维素分解,纤维素长链末端发生断裂生成少量纤维三糖、纤维五糖、纤维六糖;在 50 s 时,水解反应充分发生,水解液中存在大量纤维三糖、纤维四糖和纤维五糖;随着反应时间的延长低聚糖分解,70 s 和 90 s 时水解液中分别只剩纤维四糖和纤维三糖;随着反应时间的进一步增加,低聚糖完全消失。这表明在 380℃ 时纤维素先水解为低聚糖,然后低聚糖再进一步水解为葡萄糖,且两步反应同时发生。

另外,在不同聚合度的低聚糖之间存在许多小

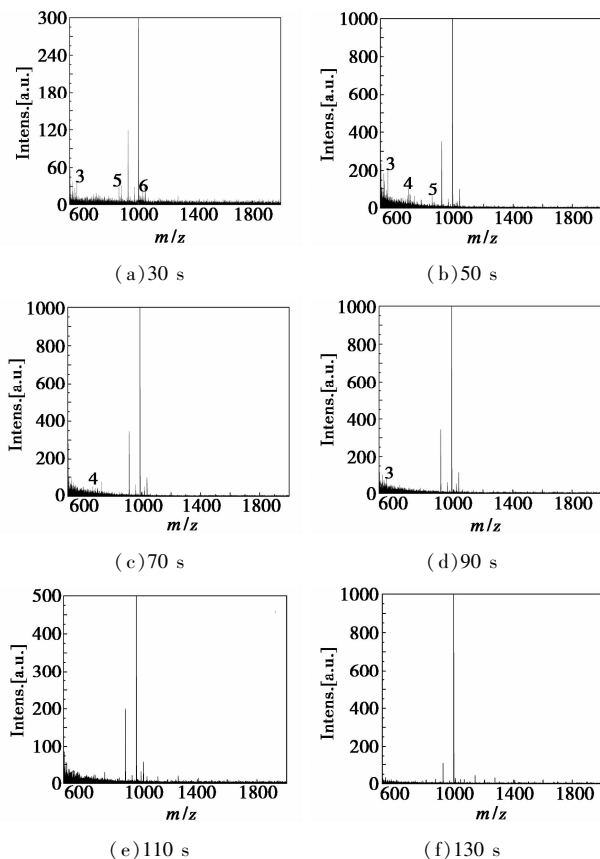


图1 低聚糖分布图

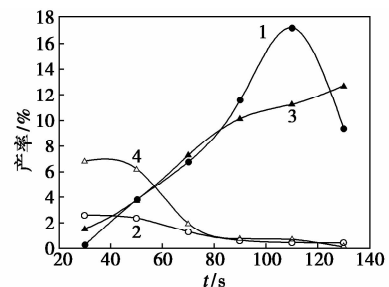
注:图上数字代表纤维聚糖的聚合度

的质谱峰, Ehara 等^[6]认为是低聚糖分子末端葡萄糖基上的还原性末端在超临界条件下断裂生成的赤藓糖、乙醇醛、左旋葡聚糖等小分子物质,形成的中间产物。

桉木中木质素会随着水解反应的进行有少量发生反应,图1中在分子质量988处均出现某种物质,响应值较大,且随着反应时间的延长未出现明显的降低,有可能是木质素分解产生的某种稳定的大分子物质,文献中未见相关的报道,有待进一步的确认。

2.2 单糖分析

图2反映了葡萄糖、纤维二糖、木糖和5-羟甲基糠醛的产率随反应时间的变化规律。纤维二糖的产率随反应时间的延长逐渐减少,葡萄糖的产率先增加后减小,在反应初始,少量纤维素参与反应,纤维二糖和葡萄糖的产率较少,随着反应的充分进行,纤维二糖和葡萄糖的产率随之增大,即在30 s处,纤维二糖最大产率为2.58%;在110 s处,葡萄糖最大产率为17.17%。半纤维素较纤维素容易水解,即在200℃左右开始水解^[7],在超临界水中反应更为迅速,即30 s处木糖产率达到最大产率为6.82%。而后木糖的分解反应加剧,产率逐渐下降。5-羟甲基糠醛是葡萄糖的脱水产物,在反应初始即有少量生成,而后随着葡萄糖产率的增加而逐渐增加,在130 s处达到12.70%。



1—葡萄糖;2—纤维二糖;3—5-HMF;4—木糖

图2 反应时间对不同产物产率的影响

2.3 水解液副产物分析

桉木超临界水解液组分非常复杂,除包括低聚糖和单糖外,还含有多种其他物质,依据化学性质的不同可以分为:酚类、糠醛类、呋喃类、酮、醛、醇,以及少量的有机酸、芳香族和脂肪族化合物等,将上述产物与Sasaki^[3]的水解产物和曲先锋^[8]的热解产物比较,可以推断在超临界水中,水解反应和热解反应同时发生。

水解液中单糖不能稳定存在,会进一步发生

分子内脱水成环,或是碳链断裂,形成5-羟甲基糠醛、糠醛和一些小分子的酮物质。5-羟甲基糠醛在一定条件下也会进一步降解,降解途径主要有3种,一种是羟甲基断裂形成糠醛^[9];一种是经氧气氧化生成乙酸^[10],另一种是在H⁺的作用下生成乙酰丙酸和甲酸^[11]。表1中有糠醛和乙酸,而无乙酰丙酸,故在本研究条件下,5-羟甲基糠醛主要经前2种途径降解,生成糠醛和乙酸。糠醛亦不会稳定存在,会衍生为呋喃及呋喃酮类化合物。

木质素是一类复杂的芳香类聚合物,较纤维素和半纤维素稳定^[2],但在超临界水中会发生解聚或分解反应,生成一系列的酚类化合物。Gani等^[12]热解不同木材原料发现:热解率受木材中木质素含量的影响,且随着木质素含量的增加而减小。本研究中单糖产率明显低于纯纤维素的单糖产率,说明木质素的存在影响桉木的溶解和分解速率,与Asghari等^[13]的研究结论一致。

表1 水解液主要产物

	面积/%					
乙酸	0.10	0.14	0.14	0.12	0.23	0.14
糠醛	21.39	25.36	22.96	23.37	23.81	21.80
5-甲基糠醛	1.12	1.77	1.43	1.50	1.46	1.63
2,5-二甲酰基呋喃		0.48	0.58	0.69	0.49	0.55
2,6-二甲氧基苯酚	0.61	0.81	0.91	0.95	0.99	1.08
5-羟甲基-2-糠醛	4.76	7.42	10.56	9.34	12.97	11.19
香草醛	1.20	1.39	1.19	1.32	1.25	
2-甲氧基-4-丙烯基-苯酚	1.16	1.61	1.67	1.71	1.79	
2,2'-亚甲基双[6-(1,1-二甲基乙基)-4-甲基]-苯酚	3.01	1.81	1.97	1.70	2.15	1.30
2,6-二甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯酚	1.03	0.98	0.88	0.77	0.60	0.58
4-羟基-3,5-二甲氧基-苯甲酸	3.27	2.98	2.80	2.99	3.00	2.96
4-丙基-1,1'-联苯	2.89	3.10	2.98	3.03	3.11	2.83
1-(2,4,6-三羟基-3-甲基苯基)-1-丁酮	1.31	1.46	1.56	1.77	1.80	1.80
邻苯二甲酸(2-乙基己基)酯	45.06	38.07	36.24	35.59	26.75	34.02

3 结语

(1) 水解液中低聚糖的种类和单糖的产率均受

反应时间的影响。反应初始有低聚糖存在,且种类较多,随着反应时间的延长而逐渐消失。纤维二糖和木糖的产率随时间呈逐渐降低的趋势,在30 s处最大为2.58%和6.82%。葡萄糖产率随时间先增加后减少,在110 s增至17.17%。5-HMF随时间逐渐增加,130 s时为12.70%。

(2) 水解液的主要组分为:低聚糖、纤维二糖、葡萄糖、木糖、5-羟甲基糠醛、糠醛、酚类物质,以及呋喃、酮、醛、醇、脂、有机酸、芳香族和脂肪类化合物等,且产物种类及浓度受反应时间的影响。在超临界水中,桉木的水解和热解反应同时发生。另外,木质素的存在会影响桉木超临界水解的产率。

参考文献

- [1] Zhao Yan, Lü Wenjing, Wang Hongtao, *et al.* Combined supercritical process for cellulose hydrolysis to fermentable hexoses[J]. *Environ Sci Technol*, 2009, 43(5): 1565 - 1570.
- [2] 詹怀宇. 植物纤维化学[M]. 北京:北京科学出版社, 2005: 41.
- [3] Sasaki M, Furukawa M, Minami K, *et al.* Kinetics and mechanism of cellobiose hydrolysis and retro-aldol condensation in subcritical and supercritical water[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002, 41: 6642 - 6649.
- [4] Kabyemela B M, Takigawa M, Adschiri T, *et al.* Mechanism and kinetics of cellobiose decomposition in sub- and supercritical water[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37: 357 - 361.
- [5] Jing Qi, Lü Xiuyang. Kinetics of non-catalyzed decomposition of glucose in high-temperature liquid water[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2008, 16(6): 890 - 894.
- [6] Ehara K, Saka S. Decomposition behavior of cellose in supercritical water, subcritical water, and their combined treatments[J]. *Wood Sci*, 2005, 51: 148 - 153.
- [7] Lü X, Saka S. Hydrolysis of Japanese beech by batch and semi-flow water under subcritical temperatures and pressures[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2010, 34: 1089 - 1097.
- [8] 曲先锋, 彭辉, 毕继诚, 等. 生物质在超临界水中热解行为的初步研究[J]. *燃料化学学报*, 2003, 31(6): 230 - 231.
- [9] 庄新姝, 王树荣, 骆仲决, 等. 纤维素低浓度硫酸水解试验及产物分析研究[J]. *太阳能学报*, 2006, 27(5): 519 - 524.
- [10] Jin F, Enomoto H. Application of hydrothermal reaction to conversion of plant-origin biomasses into acetic and lactic acids[J]. *J Mater Sci*, 2008, 43: 2463 - 2471.
- [11] 李艳, 魏作君, 陈传杰, 等. 碳水化合物降解为5-羟甲基糠醛的研究[J]. *化学进展*, 2010, 22(8): 1603 - 1609.
- [12] Gani A, Naruse I. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristic for several types of biomass[J]. *Renewable Energy*, 2007, 32: 649 - 661.
- [13] Asghari F S, Yoshida H. Conversion of Japanese red pine wood into valuable chemicals under subcritical water conditions[J]. *Carbohydrate Research*, 2010, 345: 124 - 131. ■