

微晶纤维素超临界水解糖化的研究

巩桂芬¹, 张明玉², 邢立新², 刘丹钰², 黄玉东¹

(1. 哈尔滨工业大学 化工学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150004)

摘要: 于 420℃ 的盐浴温度下, 在 80 g 水中分别加入 1~5 g 的微晶纤维素, 进行了纤维素超临界水解产糖的研究。结果表明随着固液比的增大, 还原糖和己糖含量均升高, 但液化率下降, 最大还原糖质量浓度为 13.05 g/L, 对应的己糖质量浓度为 7.12 g/L, 液化率 50.6%, 己糖产率为 11.4%, 电镜图片显示水解残渣的表面有大量的孔洞, 同时形成了大量的球状颗粒。

关键词: 超临界水解; 糖化; 微晶纤维素; 还原糖; 己糖

中图分类号: TQ351.27

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)02-0044-04

Study on saccharification of microcrystalline cellulose hydrolysis in supercritical water

GONG Gui-fen¹, ZHANG Ming-yu², XING Li-xin², LIU Dan-yu², HUANG Yu-dong¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150004, China)

Abstract: By adding 1, 2, 3, 4, 5 g, respectively, of microcrystalline cellulose into 80 g of water in a 420℃ of salt bath, the supercritical hydrolysis of cellulose is studied. The results show that with the increase of solid-liquid ratio the reductive sugar and hexose contents are increased, but the liquefaction rate declined. The maximal concentration of reductive sugar is 13.05 g/L, corresponding to a hexose sugar concentration of 7.12 g/L, liquefaction rate of 50.6%, hexose yield of 11.4%. The electron microscopy images show that on the surface of the hydrolytic residue there are a large number of holes with the formation of many spherical particles.

Key words: supercritical hydrolysis; saccharification; microcrystalline cellulose; reductive sugars; hexose

纤维素作为丰富的可再生生物资源越来越受到重视^[1], 超临界水解纤维素可以得到较高的水解产率^[2-4]。将纤维素水解糖化后发酵成燃料乙醇是一条有效利用生物质的途径^[5-7], 但是目前国内外研究主要注重在水解细节上的分析^[8-11], 固液比一般都很低, 一般得到的糖质量浓度在 1 g/L 以下, 但一般微生物发酵要求糖的质量浓度不低于 20 g/L。另外, 水比热很大, 把水加热到超临界耗能巨大。笔者进行了纤维素在高浓度下的水解试验, 研究了高固液比条件下纤维素水解的一般规律, 以及在较高固液比的情况下对提高产糖量和糖含量的影响。

1 实验仪器材料方法

1.1 实验材料和仪器

微晶纤维素(山东瑞泰化学有限公司, DP > 100); 高效液相色谱(HPLC)标样: 葡萄糖、果糖、纤

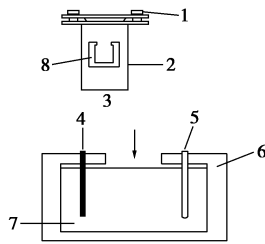
维素二糖、糠醛、5-羟甲基糠醛、甘油醛、赤藓糖, 均为生化试剂; 蒸馏水(自制)。

一般实验用超临界水解仪器反应装置的容积为 20~50 mL^[2,4,7], 笔者所在实验室自制了稍大的反应装置(图 1)^[12], 设计容积为 120 mL 的钢瓶, 反应时浸入在 420℃ 的盐浴中。由于存在较长的升温时间(经测试升温时间需要 6 min), 反应装置采用双层结构, 在钢瓶内部放置一容量为 20 mL 的隔热耐温耐压瓶, 将纤维素的浆状液倒入内部瓶中, 这样可以减少升温过程中纤维素过早的发生水解反应。当水达到临界时内部流体融为一体, 从而可以进行比较充分的水解反应。实验开始前在仪器内放入 80 g 水, 进行测温。在 420℃ 的盐浴温度下, 经过 6 min 既达到了水的临界温度。但考虑纤维素水解可能需要一定的时间, 因此选择 6、7、8 min 3 个反应时间进行了纤维素的水解实验。

收稿日期: 2009-11-05

基金项目: 黑龙江省自然科学基金(B200908); 哈尔滨理工大学创新性实验计划项目(2009)

作者简介: 巩桂芬(1966-), 女, 博士生, 副教授, 主要从事生物质能源化工的研究; 黄玉东(1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究领域为功能材料、生物质化工, 通讯联系人, huangyd@hit.edu.cn。



1—密封螺栓;2—耐压钢瓶;3—反应装置;4—加热棒;
5—热电偶;6—耐腐蚀钢罐;7—盐浴池;8—内部隔热瓶

图1 微晶纤维素水解糖化超临界反应装置

1.2 实验步骤

分别把一定质量的纤维素(1~5 g)放入反应釜内部隔热瓶中,在外瓶中倒入80 g水,然后将反应釜放入盐浴中(如图1箭头所示)水解到规定的反应时间后取出。液体经过滤静止72 h后利用酸度计测试pH,采用DNS法进行还原糖的测定^[13],并利用岛津AC-10A高效液相色谱(HPLC)对可发酵己糖(葡萄糖、果糖)进行定量。仔细清洗反应器,经过滤后收集残渣,干燥后称重并利用电子扫描显微镜进行残渣形貌分析。

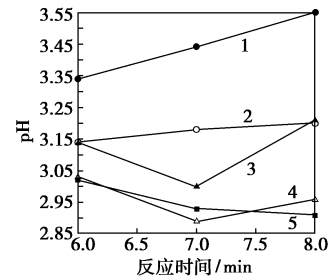
2 结果分析

2.1 热重分析

实验结果显示,随着温度的升高,微晶纤维素热裂解经历了5个不同阶段:①从室温到100℃,几乎没有发生失重;②100~250℃,试样开始失去自由水;③250~350℃发生明显失重,这是试样发生解聚及“玻璃化转变”现象的1个缓慢过程;④350~400℃是试样热裂解过程的主要阶段,微晶纤维素发生热裂解生成小分子气体和大分子的可冷凝挥发分;⑤400~600℃,残留物缓慢分解成部分炭和灰分。550℃以上,纤维素的TG曲线趋向于直线。热解主要发生在350~400℃这个阶段,这是在高温高压水中纤维素快速分解的主要原因。

2.2 水解液的pH分析

图2显示了水解液均显酸性(pH=2.90~3.55),这和国内外研究结果一致^[4,7],Sasaki等^[2]使用的流动式超临界水解设备即使在极短的反应时间内(0.01 s),水解液也呈现酸性,酸的来源主要是纤维素热解生成的有机酸,也说明在超临界水中纤维素仍然有热解产酸的反应。但随着时间的延长,溶液的pH上升,固液比越低,纤维素质量越少,这种趋势越明显。分析原因可能是高温高压下,随着反应时间的延长,有机酸也参与了反应,被分解成了



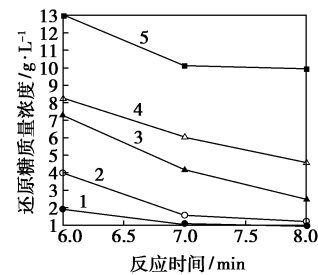
曲线标号即为纤维素用量(g)

图2 水解溶液的pH变化情况

气体和其他非酸类物质。本文实验所得到水解液的pH较Sasaki等^[2]利用流动式设备所得到的水解液得pH要更低一些,可能是由于过高的固液比发生了更多的热解和副反应,因此产酸比较多。另一方面本文中所采用的盐浴温度也大大超过了水的临界温度,估计造成了纤维素和部分产物发生了热解。

2.3 还原糖含量分析

还原糖含量和反应时间的关系见图3。



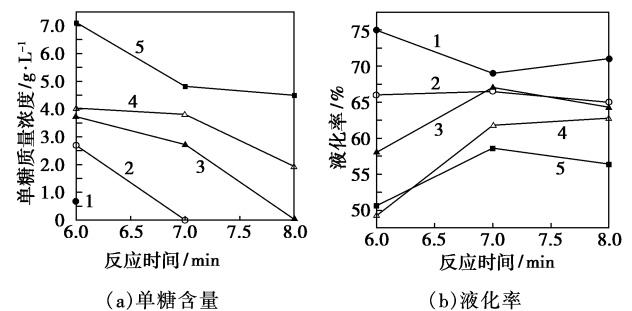
曲线标号即为纤维素用量(g)

图3 还原糖含量和反应时间的关系

从图3中可以看出,纤维素质量越大,还原糖含量越大,质量浓度最高达到了13.05 g/L。但是随着反应时间的延长,还原糖含量均出现了下降。这说明在水解临界点附近,产糖比较迅速,如果温度偏高和过长的反应时间都将导致生成的还原糖大量降解。

2.4 己糖含量分析

单糖含量及液化率和反应时间的关系见图4。



曲线标号即为纤维素用量(g)

图4 单糖含量及液化率和反应时间的关系

图 4 显示,随着加入的纤维素绝对量的增加己糖(葡萄糖、果糖)含量也在不断上升,但是液化率在下降。同时也可以看出纤维素在临界点时生成的糖含量最大,随着反应时间的延长,糖含量迅速下降。最高的己糖质量浓度达到了 7.12 g/L。此外,在 HPLC 检测中还发现水解液中含有纤维二糖、糠醛、5-羟甲基糠醛、赤藓糖和甘油醛,但是含量较低,在本文中未对其进行定量分析。

2.5 SEM 图片分析

微晶纤维素和不同反应时间下水解残渣的 SEM 图片见图 5。

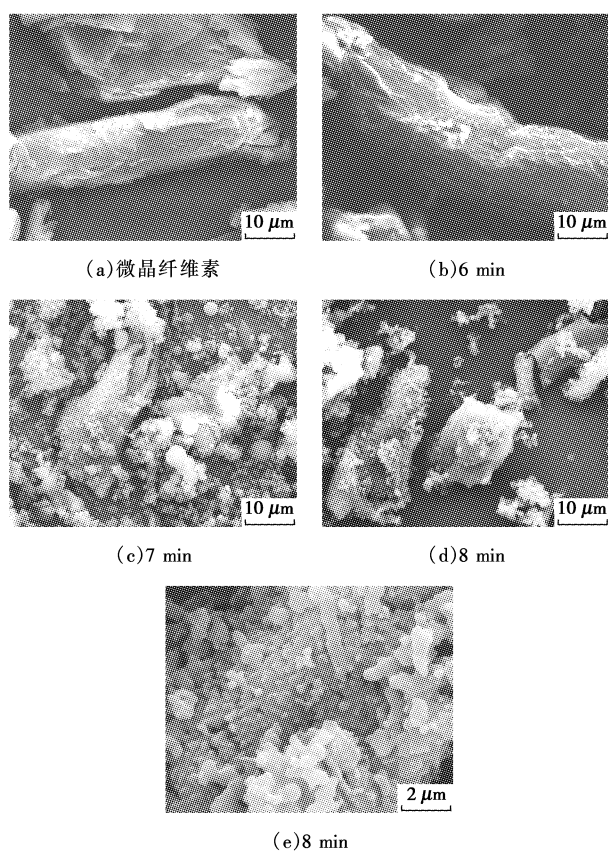


图 5 微晶纤维素和不同反应时间下水解残渣的 SEM 图片

图 5(a) 显示微晶纤维素外形呈片状、粒状,表面有鳞片状结构(开裂是电镜高压放电造成的)。图 5(b) 的残渣与纯纤维素相比,表面相对较为光滑,能分辨出少量的球状颗粒,这在直观上说明了超临界水解和酸水解类似也是首先在纤维素表面发生的。从图 5(c) 可看到大量的球状颗粒,纤维素表面被侵蚀,出现凹陷。在图 5(d) 表面可以看到一些球状物,表面的凹陷更加厉害了,球形颗粒尺寸与 7 min 时的相比显得更小了。图 5(e) 为图 5(d) 的局部放大,从中可看到残渣表面充满了被侵蚀的纳米孔洞。

在超临界水中短时间内就能将纤维素完全水解,基本形貌已经完全改变,随着转化程度的加深,生成的球状物质越来越多。继续对残渣放大可以看见残渣表面有大量不规则孔洞,很有可能是被超临界水中的氢离子侵蚀造成的。这也说明了纤维素超临界水解从纤维素的表面开始。其点成分能谱分析显示其主要由 C 和 O 元素组成(8 min 时 $m(C):m(O) = 79.23:20.77$)。结合残渣形貌,可考虑利用残渣制备活性吸附剂。

3 机理分析

从 Sasaki 和 Ehara 的研究中^[2,4]可以总结出纤维素亚临界水解的特点是:反应时间长、产酸多、残渣多、液化率低,水解产物产率低,降解产物多。由此可以得知亚临界水解的宏观过程,首先在高温下纤维素发生热解生成不溶物和有机酸,在有机酸的作用下,纤维素发生缓慢的低酸水解生成葡萄糖及其降解产物。

纤维素水解由氢离子催化,由于亚临界水中存在氢离子较少故水解反应缓慢,在无法生成氢离子的超临界乙醇中也没有观察到纤维素迅速降解或者溶解^[4]。而临界水中可以同时存在大量的氢离子和氢氧根离子,因此纤维素能迅速发生水解,但短时间内的超临界水反应后含酸很少^[2]。国外利用流动式的设备进行超临界水解后发现沉淀析出,Sasaki^[2]一开始根据红外分析认为沉淀是纤维素,由此认为超临界水溶解了纤维素;但是 Ehara 分析了残渣的聚合度,发现聚合度由原来的 100 左右变成了 10 左右^[4],这说明析出的沉淀是纤维素水解后的产物,同时也说明超临界水可溶解聚合度较低的纤维素。笔者的能谱分析发现残渣中的 C/O 比值远高于纤维素中的 C/O 比值,C 含量大大增加,这说明残渣不是纤维素,此时纤维素已完全分解,对水溶液过滤后有部分沉淀黏附在容器壁上,但量太少,没有对其进行分析。SEM 图片显示了随着时间延长,残渣表面出现了大量的孔洞,有的已经达到了纳米级,这很可能是超临界水侵蚀造成的。由此可断定溶解和水解发生在纤维素粒子表面,氢离子由纤维素的表面往内部渗入,这和低酸水解类似^[14]。

综合亚临界和超临界的反应过程,笔者总结了纤维素低固液比和高固液比时的水解过程:在低浓度时,由于纤维素充分在水中扩散,水解反应进行得很充分,可以完全认为是 1 个均相水解反应,水解产

率较高(水解产物回收率可达75%,单糖产率可达40%),但是糖质量浓度不高(一般低于1 g/L)。而高浓度时,由于纤维素过多,水解中必然伴随着一部分热解,因此产生了大量的热解残渣(本实验液化率

在50%左右),水解产率偏低(单糖产率为14%),但可发酵己糖质量浓度较高(本实验最高质量浓度达到了7.12 g/L)。纤维素亚临界和超临界水解的反应过程如图6所示。

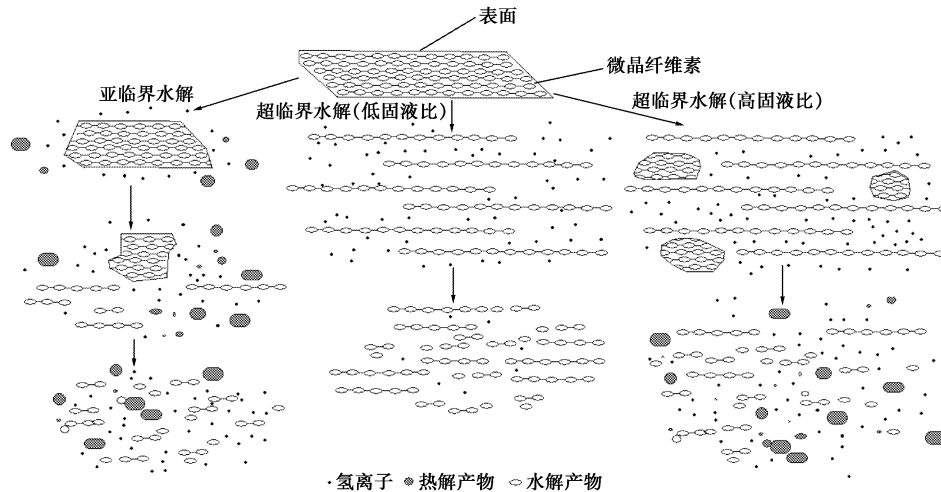


图6 纤维素亚临界和超临界水解的反应过程

4 结语

用自制的反应设备进行了高固液比纤维素超临界水解产糖的研究,结果表明:随着固液比的增加和反应时间的延长,液化率都有下降的趋势;超临界水解在短时间内可以得到较高的还原糖、己糖含量,但随着温度和反应时间的延长,还原糖、己糖含量迅速下降;在固液比很低的情况下,可以认为纤维素是均相水解反应。高固液比时,水解和热解同时进行,水解过程和稀酸水解相似。SEM图片显示随着反应时间的延长,纤维素发生了明显的从结晶束到粉化的过程,还可以看出高固液比时微晶纤维素超临界水解从纤维素表面开始,逐渐渗入内部。

参考文献

- [1] 金辉,赵亚平,王大璞.纤维素超临界水解反应技术[J].现代化工,2001,21(12):56-59.
- [2] Sasaki M, Kabyemela B, Malaluan R, *et al.* Cellulose hydrolysis in sub critical and supercritical water[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 1998, 13(1/2/3):261-268.
- [3] Sasaki M, Fang Z, Fukushima Y, *et al.* Dissolution and hydrolysis of cellulose in sub critical and supercritical water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(8):2883-2890.
- [4] Ehara K, Saka S. Decomposition behavior of cellulose in supercritical water, sub critical water, and their combined treatments[J]. Journal of Wood Science, 2005, 51(2):148-153.
- [5] Sasaki M, Adschiri T, Arai K, *et al.* Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub- and supercritical water[J]. AIChE Journal, 2004, 50(1):192-202.
- [6] Saka S, Ueno T. Chemical conversion of various celluloses to glucose and its derivatives in supercritical water[J]. Cellulose, 1999, 6(3):177-191.
- [7] Zhao Y, Lu W J, Wang H T, *et al.* Combined supercritical and sub critical process for cellulose hydrolysis to fermentable hexoses[J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(5):1565-1570.
- [8] Kabyemela B M, Takigawa M, Adschiri T, *et al.* Mechanism and kinetics of cellobiose decomposition in sub- and supercritical water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37(2):357-361.
- [9] Zhao Y, Lu W J, Wang H T. Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 150(2/3):411-417.
- [10] Sakaki T, Shibata M, Sumi T, *et al.* Saccharification of cellulose using a hot-compressed water-flow reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41:661-665.
- [11] Sasaki M, Fang Z, Fukushima Y, *et al.* Dissolution and hydrolysis of cellulose in sub critical and supercritical water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(8):2883-2890.
- [12] 巩桂芬,张明玉,黄玉东,等.木质纤维素在亚/超临界水中液化的初步研究[J].应用化工,2008,37(11):1275-1277.
- [13] 庄新姝.生物质超酸水解制取燃料乙醇的研究[D].杭州:浙江大学出版社,2005.
- [14] Jin F, Zhou Z, Enomoto H, *et al.* Conversion mechanism of cellulosic biomass to lactic acid in sub critical water and acid-base catalytic effect of sub critical water[J]. Chemistry Letters, 2004, 33(2):126-127. ■