

# 竹浆纤维甲酸水解特性研究

张蓓笑, 孙勇, 林鹿

(华南理工大学制浆造纸国家重点实验室, 广东广州 510641)

**摘要:** 探讨甲酸反应体系中, 盐酸浓度、固液比、反应温度、反应时间对竹浆纤维水解的影响, 以及在该体系中葡萄糖的降解情况, 得到了竹浆纤维素在含 4% 盐酸的甲酸体系中不同温度下 (55 ~ 75℃) 的水解速率和葡萄糖的降解速率。竹浆纤维水解的 Arrhenius 方程指前因子为  $1.48 \times 10^{14} \text{ h}^{-1}$ , 葡萄糖降解的 Arrhenius 方程指前因子为  $2.32 \times 10^{20} \text{ h}^{-1}$ 。竹浆纤维水解的表现活化能为 87.65 kJ/mol, 葡萄糖降解的表现活化能为 141.44 kJ/mol。

**关键词:** 竹浆纤维; 水解; 动力学参数

中图分类号: Q946.91

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)04-0047-03

## A study on bamboo fiber hydrolysis in formic acid system

ZHANG Bei-xiao, SUN Yong, LIN Lu

(State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

**Abstract:** Bamboo fiber is hydrolyzed with formic acid and hydrochloric acid under mild conditions. The effects of concentration of hydrochloric acid, the ratio of solid and liquor, temperature and reaction time, the concentration and degradation of glucose on hydrolysis of bamboo fiber are studied. The velocities of bamboo fiber hydrolysis and glucose degradation at various temperatures are obtained. The Arrhenius index of bamboo fiber hydrolysis and glucose degradation is  $1.48 \times 10^{14} \text{ h}^{-1}$  and  $2.32 \times 10^{20} \text{ h}^{-1}$ , respectively. The activation energy of bamboo fiber hydrolysis and glucose degradation is 87.65 kJ/mol and 141.44 kJ/mol, respectively.

**Key words:** bamboo fiber; hydrolysis; kinetic parameters

我国竹类资源丰富<sup>[1]</sup>, 把竹浆纤维转化为清洁燃料及化学品具有重要意义<sup>[2]</sup>。竹浆纤维是由  $\beta$ -1,4 糖苷键组成的一种很难水解的具有高度结晶区的超分子稳定结构<sup>[2]</sup>, 现有的水解途径主要是通过高浓度无机酸如硫酸、磷酸和纤维素酶分解。酶水解要实现工业化应用尚有很长的路程<sup>[3]</sup>, 浓酸腐蚀性强、回收困难、工艺复杂<sup>[4]</sup>, 稀酸水解则不需要回收酸, 但是其反应温度和压力都比较高, 对设备要求高, 且糖得率低<sup>[5]</sup>。所以酸水解的发展方向是期望建立易回收利用的酸介质, 而且要求腐蚀性不强, 反应条件温和, 糖得率高, 成本低<sup>[6]</sup>。笔者尝试采用甲酸体系水解竹浆纤维素原料, 意图有效解决酸回收的问题。

## 1 实验部分

竹浆纤维取自广东江门甘化厂的亚硫酸盐蒸煮后漂白浆, 木质素质量分数低于 1%, 纤维素质量分

数为 77.78%。称取一定量的竹浆纤维, 置于 1 000 mL 的三口瓶中, 加入质量分数为 4% 盐酸的甲酸溶液, 开动搅拌, 在 55 ~ 75℃ 下水解, 每隔 30 min 取 5 mL 溶液在 Waters 600 HPLC 系统上分析葡萄糖质量浓度 (g/mL)。用吸光度法测量溶液中的还原糖浓度。

## 2 结果与分析

### 2.1 甲酸体系中盐酸浓度对竹浆纤维水解的影响

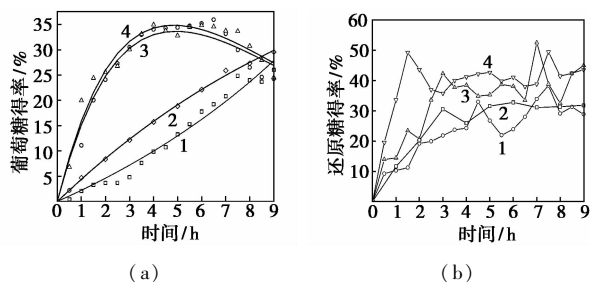
反应温度 65℃, 在甲酸体系中加入不同浓度的盐酸, 研究其对竹浆纤维素水解的影响, 结果如图 1 所示。研究表明, 当盐酸质量分数为 2% 和 4% 时, 葡萄糖得率基本上随反应时间的延长而增加; 当盐酸质量分数为 7% 和 10% 时, 葡萄糖得率在 4 h 前随反应时间延长而增加, 4 h 后随反应时间延长, 得率反而降低。表明在甲酸体系中, 当盐酸质量分数达到 7% 和 10% 时, 虽然酸浓度增加能有效促进

收稿日期: 2009-12-06

基金项目: 国家自然科学基金 (50776035, U0733001); 教育部博士点基金 (20070561038); 创新团队研究计划 (IRT0552); 国家“863”计划 (2007AA05Z408); 国家科技支撑计划 (2007BAD34B01) 项目

作者简介: 张蓓笑 (1980-), 女, 博士生; 林鹿 (1962-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事植物资源化学研究, 通讯联系人, 020-22236719, lclulin@scut.edu.cn。

纤维素水解,但也同时加速了葡萄糖的降解,葡萄糖得率会随反应时间的延长而降低。因此,若采用甲酸反应体系,盐酸质量分数宜为7%,反应时间宜为4 h。



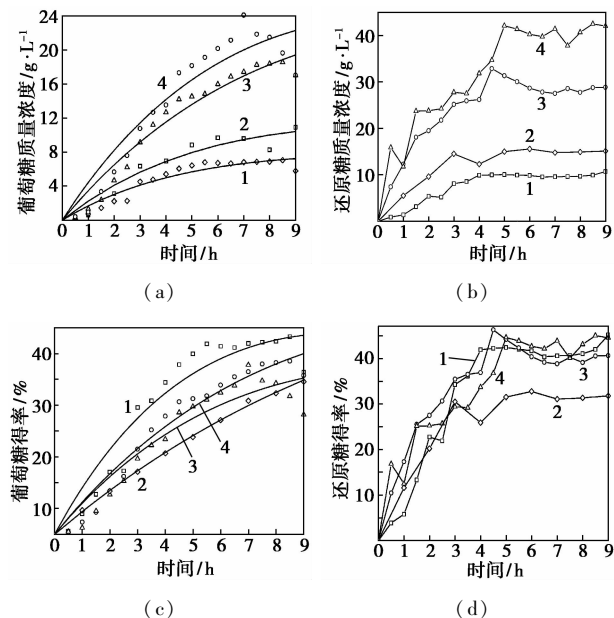
盐酸质量分数:1—2%;2—4%;3—7%;4—10%

图1 盐酸浓度对葡萄糖和还原糖得率的影响

竹浆纤维的还原糖得率在盐酸质量分数为2%与4%、7%与10%时差别不大,但是4%与7%的还原糖得率相比,差距在10%左右,且还原糖得率在2 h前迅速增加,而后变缓,且随盐酸浓度的升高该现象就愈明显。还原糖得率没有继续迅速增加,可能是因为半纤维素水解产生的戊糖容易降解。

### 2.2 固液比对竹浆纤维素水解的影响

反应温度 65℃,研究固液比(质量比)分别为2%、4%、6%、8%时,甲酸反应体系对葡萄糖和还原糖浓度以及得率的影响,结果如图2所示。



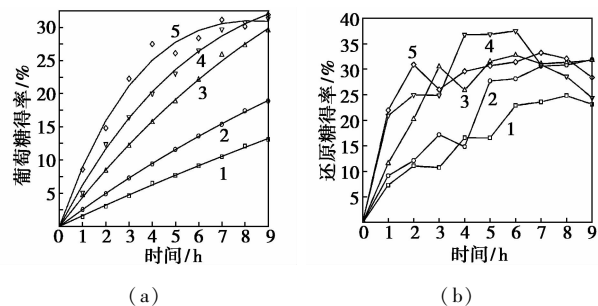
固液比:1—2%;2—4%;3—6%;4—8%

图2 固液比对葡萄糖和还原糖浓度及得率的影响

反应介质中葡萄糖浓度随反应时间的延长和竹浆纤维固液比的升高而增加,葡萄糖得率随竹浆纤维素固液比的升高反而降低。固液比在4%、6%、8%时,糖得率差别不大,但是固液比为2%时,得率明显提高。这可能是高固液比时,竹浆纤维颗粒与酸混合时会发生溶胀和结块,阻止了酸向纤维颗粒内部的渗透,使转化不完全,但高固液比可以降低酸的消耗及提高水解液中糖的浓度。水解液中的还原糖浓度随固液比的提高而提高,但还原糖水解率差别不大,4~5 h后还原糖得率达到最高。

### 2.3 竹浆纤维的水解动力学参数确定

从盐酸浓度和固液比来看,固液比和盐酸质量分数均为4%时,水解反应较为平稳,因此在此条件下考察温度分别为55、60、65、70、75℃时对葡萄糖和还原糖得率的影响。同时根据文献对纤维素水解动力学模型的研究<sup>[7-8]</sup>( $C \xrightarrow{k_1} G \xrightarrow{k_2} D$ ,式中C为纤维素,G为葡萄糖,D为葡萄糖降解物, $k_1$ 为纤维素水解速率常数, $k_2$ 为葡萄糖降解速率常数)对相应的水解过程进行了动力学参数求解,结果如图3和表1、表2所示。



1—55℃;2—60℃;3—65℃;4—70℃;5—75℃

图3 温度对葡萄糖和还原糖得率的影响

表1 竹浆纤维水解动力学参数

温度/℃	55	60	65	70	75
$k_1/h^{-1}$	$1.63 \times 10^{-2}$	$2.59 \times 10^{-2}$	$4.56 \times 10^{-2}$	$6.75 \times 10^{-2}$	0.10
$k_2/h^{-1}$	$6.57 \times 10^{-3}$	$1.98 \times 10^{-2}$	$2.53 \times 10^{-2}$	$7.47 \times 10^{-2}$	0.14
$\sigma$	0.02	0.006	0.14	0.43	1.63

(上接第46页)

[7] 刘承美,曹悠,甘志,等.低粘度光敏树脂的合成和表征[J].化学推进剂和高分子材料,2003,1(3):3-5.

[8] Andrzejewska E, Socha E, Bogacki M, et al. Chain length dependent termination in radical cross-linking polymerization [J]. Polymer, 2005, 46(15):5437-5446. ■

表2 竹浆纤维水解 Arrhenius 参数

物质名称	参数	数值
竹浆纤维	$A_1/h^{-1}$	$1.48 \times 10^{14}$
	$E_{a1}/kJ \cdot mol^{-1}$	87.65
	$\sigma$	0.002
葡萄糖	$A_2/h^{-1}$	$2.32 \times 10^{20}$
	$E_{a2}/kJ \cdot mol^{-1}$	141.44
	$\sigma$	0.04

在反应温度为 55、60、65、70℃, 葡萄糖得率均随反应时间的延长而增加。当反应温度为 75℃ 时, 葡萄糖得率也随反应时间延长而增加, 但在反应 7 h 后, 反应趋于平衡, 9 h 时得率最高达到 31.9%。温度对竹浆纤维素水解影响比较大, 65℃ 的葡萄糖得率比 55℃ 时的得率高了近 1 倍以上。75℃ 对比 65℃, 葡萄糖得率高了将近 2 倍, 但 9 h 时趋于相同。由此可见在高温下, 虽然纤维素的水解速率加快, 但是葡萄糖的降解速率也加快, 最终导致了 75℃ 时葡萄糖得率先迅速增加而后开始下降的结果。

图 3 还显示, 还原糖得率随温度的升高而提高, 虽然高温利于纤维素的水解, 但是高温下还原糖降解严重, 故 65、70、75℃ 还原糖得率提高不明显, 但与 55℃ 相比得率也有显著提高。

由表 1、表 2 中的数据可看出, 当反应温度低于 65℃ 时, 纤维素的水解速率比葡萄糖的降解速率稍高, 而高于 65℃ 时正好相反, 葡萄糖的降解速率比纤维素的水解速率稍高, 这充分说明了葡萄糖的降解受温度的影响比较大。葡萄糖降解的表观活化能远高于纤维素水解的表观活化能, 能垒高而反应速率逐渐变快, 说明葡萄糖的降解中可能先受动力学控制, 升高温度后受热力学因素控制。

### 3 结语

盐酸浓度过高和过低都会影响葡萄糖得率, 盐

酸浓度高能促进纤维素水解, 但也加快了葡萄糖的降解, 盐酸浓度低, 葡萄糖降解率低, 但纤维素水解率也低, 因此葡萄糖得率也相应较低。固液比也影响葡萄糖得率, 随固液比的升高, 反应液中葡萄糖浓度升高, 但是葡萄糖得率却会降低。竹浆纤维素在质量分数为 4% 盐酸的甲酸体系中的水解速度在 55、60、65、70、75℃ 时分别为  $1.63 \times 10^{-2}$ 、 $2.59 \times 10^{-2}$ 、 $4.56 \times 10^{-2}$ 、 $6.75 \times 10^{-2}$ 、 $0.10 h^{-1}$ , 相应温度的葡萄糖降解速率分别为  $6.57 \times 10^{-3}$ 、 $1.98 \times 10^{-2}$ 、 $2.53 \times 10^{-2}$ 、 $7.47 \times 10^{-2}$ 、 $0.14 h^{-1}$ 。竹浆纤维水解的 Arrhenius 方程指前因子为  $1.48 \times 10^{14} h^{-1}$ , 葡萄糖降解的 Arrhenius 方程指前因子为  $2.32 \times 10^{20} h^{-1}$ ; 竹浆纤维水解的表观活化能为 87.65 kJ/mol, 葡萄糖的降解表观活化能为 141.44 kJ/mol。

### 参考文献

- [1] 王宏勋, 徐春燕, 张晓昱. 竹纤维的开发及应用研究进展[J]. 上海纺织科技, 2005, 33(11): 8-10.
- [2] Yong Sun, Lin Lu, Deng Haibo, et al. Structural changes of bamboo cellulose[J]. Bioresources, 2008, 3(2): 297-315.
- [3] Zhang Y, Himmel E M, Mielenz J R. Outlook for cellulase improvement screening and selection strategies [J]. Biotechnology Advances, 2006, 24(5): 452-481.
- [4] Mosier N, Wyman C, Dale B, et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. Bioresource Technology, 2005, 96(6): 673-686.
- [5] William S M, Michael J A. Productive and parasitic pathways in dilute acid catalyzed hydrolysis of cellulose[J]. Industry Engineering Chemistry Research, 1992, 31(1): 94-100.
- [6] Silverstein R A, Chen Y, Sharma R, et al. A comparison of chemical pretreatment methods for improving saccharification of cotton stalks [J]. Bioresource Technology, 2007, 98(16): 3000-3011.
- [7] Abatzoglou N, Chornet E, Belkacemi K, et al. Phenomenological kinetics of complex systems: The development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosics fractionation [J]. Chemical Engineering Science, 1992, 47(5): 1109-1122.
- [8] 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. ■

### 欢迎浏览《现代化工》网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的, 目前开通近 10 年, 已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容, 为浏览者提供更多有价值的信息, 编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的《现代化工》网站不但可以提供电子版期刊内容, 同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎浏览《现代化工》网站 <http://www.xdhg.com.cn>。