

科研与开发

高温液态水法水解木聚糖的实验研究

庄新姝,袁振宏,许敬亮,孙永明,吴创之

(中国科学院广州能源研究所中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室,广东 广州 510640)

摘要:在自行设计的小型固定床反应器上,进行了高温液态水法水解木聚糖的实验并分析了产物。在所选温度范围内,较佳工况为 160℃、70 min,得到了 69.26% 的还原糖转化率;产物分析发现液体产物中的糖类,木三糖、木二糖和木糖居多,产物中还包含有酸类、醛类、酮类以及醇类等极性小分子产物;温度的升高导致残渣形状细碎且有发泡和烧结成球的现象。

关键词:高温液态水法;水解;木聚糖;产物分析

中图分类号:TK6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)05-0039-03

Experimental research on xylan hydrolysis by hot liquid water

ZHUANG Xin-shu, YUAN Zhen-hong, XU Jing-liang, SUN Yong-ming, WU Chuang-zhi

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, CAS, Guangzhou 510640, China)

Abstract: On the small batch reaction unit designed by the authors, the xylan hydrolysis by hot liquid water is examined and the products are analyzed. At the chosen temperature range between 160℃ and 200℃, the optimal reacting conditions are 160℃ and 70 min, the reducing sugars yield can be 69.26%. The product analysis shows that: ① the liquid products include xylose, oligosaccharides of xylan, and other polarity components such as acids, furfurals, alcohols, etc.; ② the increase of temperature will induce smaller residues which may be bubbling and turned to little balls.

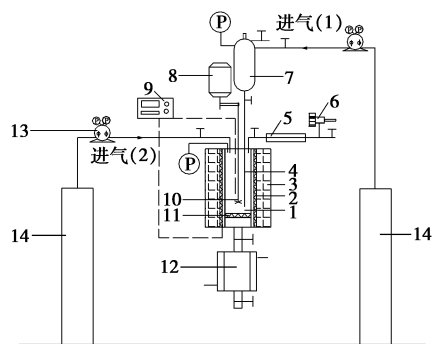
Key words: hot liquid water; hydrolysis; xylan; product analysis

高温液态水法又称高压热水 (hot compressed water) 法或自动水解 (autohydrolysis), 是指完全以液态水来水解生物质中的半纤维素, 近年来该法作为酶水解预处理的新方法及低聚木糖的制备方法而得到关注^[1-3]。高温高压下, 水会解离出 H⁺ 和 OH⁻ 催化半纤维素的水解, 此法不用化学试剂, 成本低廉, 产物中发酵抑制物含量低、木糖等糖类回收率高^[4]。笔者通过自行设计的小型固定床实验台, 以半纤维素的主要组分木聚糖为原料, 进行了实验和产物分析的研究。

1 实验部分

1.1 高温液态水水解装置

图 1 为自行设计的水解实验装置。该装置由进料部分、反应器主体和产物收集部分组成。进料部分主要包括进气管路 1、2 和高压酸罐, 进气管路 1 用于反应前向釜内提供一定压力的气体以保证至反应温度时釜内压力为设定值, 进气管路 2 用于



1—反应釜; 2—电炉丝; 3—保温层; 4—进液管; 5—水冷管;
6—背压阀; 7—加液罐; 8—电机; 9—控制仪与热电偶;
10—搅拌桨; 11—滤网; 12—接料罐; 13—压力调节器; 14—气瓶

图 1 实验装置示意图

以高于釜内压力在反应结束时由加液罐向釜内加入一定量冷却水以保护残渣。反应器为有效容积 1 L 的磁力搅拌反应釜, 其运行最高温度为 300℃, 压力 10 MPa。与水解液体接触的釜体和管路及阀门的材质均选用 316 L 不锈钢。釜体用电炉丝加热,

收稿日期: 2008-01-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50776093)

作者简介: 庄新姝 (1970-), 女, 博士, 副研究员, 从事生物质制取液体燃料的研发工作, zhuangxs@ms.giec.ac.cn; 袁振宏 (1953-), 男, 博士, 研究员, 从事生物质制取液体燃料及生物质能源战略等方面的研究, 通讯联系人, yuanzh@ms.giec.ac.cn.

釜内温度由釜体中部和釜外壁的热电偶通过 AI-808 温控仪进行控制,控温精度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。同时该控制仪与安装在电机上的测速线圈匹配控制磁力搅拌转速范围为 $0 \sim 1\,000\text{ r/min}$ 。产物收集部分由釜体下部的下水冷取样装置 12 完成,水冷管 5 和背压阀 6 用于备用收集气体产物及控制釜内压力。

先将定量的木聚糖置于滤网上,加入去离子水使达到设定液固比,然后密闭反应器。以高纯氮将釜内压力调至预定值并清除釜内空气,通过电炉丝加热木聚糖与水的混合物,达到反应温度时开启搅拌装置,反应开始计时。加液罐内加入冷却水。反应完毕,打开下出料阀快速将产物放入液体产物承接罐中,通过罐外的水冷套可使其中的液体产物温度迅速降至 40°C 以下。反应釜内物料收集完毕后,通过加液罐迅速将冷水加入釜内以保护残渣。待釜体冷却至室温,开釜盖取出残渣。滤渣洗至中性,干燥后称重得残渣量。实验中物料质量平衡误差小于 5%。

1.2 主要原料

生物质中半纤维素组分的主要成分是 *D*-木糖。以 Sigma 公司生产的木聚糖为主要原料,该木聚糖从桦木中提取,*D*-木糖含量大于 90%,其主要官能团包括 $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OAc}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{HCO}$ 。

1.3 产物分析方法

液体产物中的还原糖浓度采用 DNS(3,5-二硝基水杨酸)法,用棱光 722 可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)测定,因以葡萄糖为标准品,而实际产物中糖种类较多,公式中以系数 0.9 修正测得的还原糖浓度^[5-6]。

还原糖中所包含的单糖和低聚糖以高效液相色谱(HPLC)进行检测。以标注品对照和参照有关文献对主要低聚糖和木糖进行定性^[7-8]。

对木聚糖水解生成的糖类产物之外的副产物,采用气相色谱与质谱联用(GC-MS)方法进行定性分析,采用的仪器为 Voyager GC-MS 联用系统(美国 Finnigan 公司),DB-Waxetr 毛细管柱,初始温度为 60°C ,停留 5 min,然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至终止温度 250°C ,停留 5 min,FID 检测器,以氦气为载气,流量为 $1.2\text{ mL}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 较佳工况的确定

参照有关文献选取 $160 \sim 200^\circ\text{C}$ 进行了实验研

究^[9-10],为保证在此温度区间水呈现液态,选择 2 MPa 为反应压力,在液固比 $20:1$ 、 500 r/min 的反应条件下考查还原糖转化率和反应时间的关系,具体见图 2。随着温度的升高,还原糖转化率降低,但最高点提前,说明木聚糖在高温液态水中的水解反应是连串反应,温度升高,反应速度加快,但糖的降解速度也同样加快。本实验中在 160°C 、70 min 后能够获得较佳的还原糖转化率。

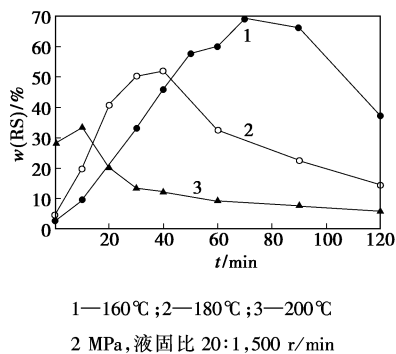


图 2 不同反应温度下木聚糖反应时间与还原糖转化率的关系

2.2 反应过程中 pH 的变化

为了追踪反应进程并考查水解规律,研究了不同温度点还原糖浓度和水解液 pH 的变化情况(图 3)。随着温度升高,还原糖浓度急剧上升,尤其是在 $180 \sim 200^\circ\text{C}$,还原糖质量浓度从 2.5 g/L 上升到 17.0 g/L ,提高了 6.8 倍,同时 pH 由 4.8 下降到 3.7,说明水解液中 $[\text{H}^+]$ 的变化与温度相关性显著, H^+ 一方面来自温度升高导致水本身的自动解离,同时温度升高也加快了木聚糖的水解速度,使其中的乙酰基等成分水解生成酸类,使水解液的 pH 降低。这一点与 Nabarlatz 等^[11]对纤维素类农业废弃物进行的高温液态水制取低聚木糖的研究一致,其研究结果认为乙酰类物质的含量是影响水解效果的主要因素。

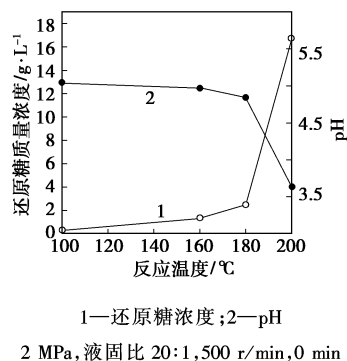
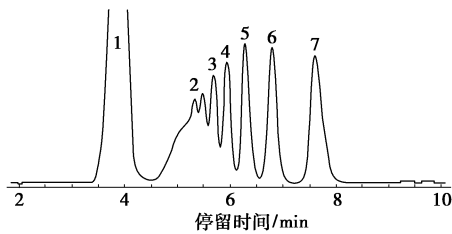


图 3 木聚糖不同反应温度点还原糖浓度和 pH 的关系

2.3 液体产物中糖种类的分析

生物质水解的主要目的是使半纤维素和纤维素在催化剂的作用下生成糖类产物,再通过发酵制取燃料乙醇。长久以来国外一直沿用 Saeman 方法^[12-15]。笔者则以 Shodex Sugar KS-802 糖柱配合蒸发光散射检测器(ELSD)直接测定液体产物中的低聚糖和单糖。

图4是以木聚糖高温液态水水解的 HPLC 谱图,可见木聚糖在该条件下水解生成的糖类产物包括低聚木糖和木糖,木三糖、木二糖和木糖含量较高。鉴于分析柱和色谱条件的局限性,产物中检出的尚有峰面积较大的未知混合物,估计是酸类和醛、酮等其他产物,可能来自于单糖的降解。



1—未知混合物;2—木六糖;3—木五糖;4—木四糖;
5—木三糖;6—木二糖;7—木糖

木聚糖,180℃,30 min,2 MPa,5% 固体含量,500 r/min

图4 木聚糖高温热水水解 HPLC 谱图

2.4 降解产物的分析

表1 木聚糖水解液体产物中的主要化合物 GC-MS 鉴别结果

序号	保留时间/ min	化合物名称	相对峰 面积/%	分子式
1	9.08	十六烷	27.52	C ₁₆ H ₃₄
2	11.60	乙酸	18.54	C ₂ H ₄ O ₂
3	12.45	糠醛	25.45	C ₅ H ₄ O ₂
4	16.19	2-丁烯-1-醇	2.83	C ₄ H ₈ O
5	16.35	2-戊炔-1-醇	0.76	C ₅ H ₈ O
6	16.57	4-甲氧基-丁烯	0.70	C ₅ H ₈ O
7	18.77	α-α-环氧呋喃	3.05	C ₅ H ₂₄ O
8	19.15	二氢-4-甲基-2(3H)-呋喃酮	1.55	C ₅ H ₈ O ₂
9	19.29	2H-3,5-二甲基-2(3H)-呋喃酮	3.97	C ₆ H ₁₀ O ₂
10	19.90	2H-4-羟基-2(3H)-呋喃酮	3.80	C ₅ H ₁₀ O
11	21.24	乙酰丙酸	1.46	C ₅ H ₈ O ₃
12	26.31	3-羟基-丁醛	2.19	C ₄ H ₈ O ₂
13	28.60	2H-过氧化氢	8.13	C ₆ H ₁₄ O ₂

注:180℃,30 min,2 MPa,5% 固体含量,500 r/min。

表1列出了木聚糖水溶液的 GC-MS 分析结果,共分离出13种产物,可见其水解产物中糖类产物外主要是糠醛、乙酸、十六烷和呋喃酮类,其中糠醛来自木糖的降解,其他为木聚糖水解过程中的副产物。

2.5 固体残渣的分析

图5为以扫描电镜(SEM)观察的木聚糖在不同的反应温度下高温液态水水解残渣的变化情况。木聚糖原料成粉状并有部分纤维包被,经过不同温度的高温液态水水解,纤维部分已完全被打破,成细碎粉末、小球、薄片状,随着温度升高,表面有鼓泡并破碎,至200℃结块明显并烧结成球。

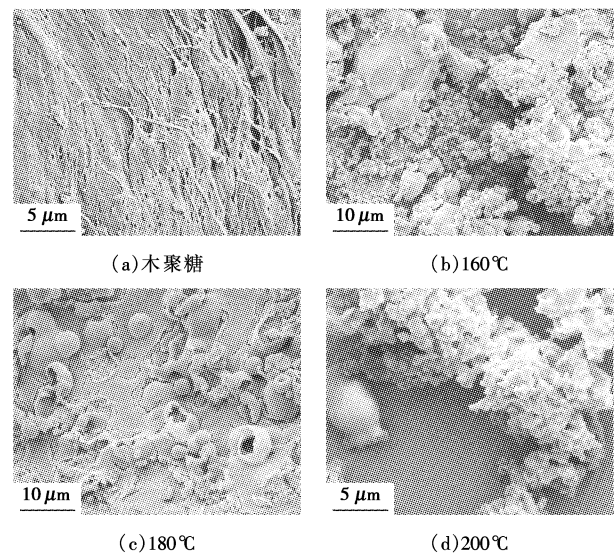


图5 木聚糖及其反应残渣 SEM 图片

3 结语

以自行设计的小型固定床反应器对高温液态水法水解木聚糖进行了实验研究。在所选温度范围内,160℃反应70 min后还原糖转化率为69.26%;随着温度升高,还原糖浓度急剧上升;[H⁺]的变化与温度有显著的相关性。产物中糖类产物主要以木三糖、木二糖和木糖居多,同时含有酸类、醛类、酮类以及醇类等小分子产物,尤以长链烷烃和糠醛相对含量较高。

参考文献

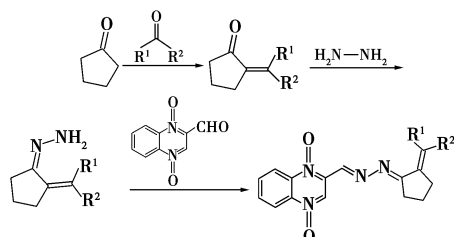
- [1] Mosier N, Wyman C, Dale B, *et al.* Features of promising technology for pretreatment of lignocellulosic biomass [J]. *Bioresource technology*, 2005, 96: 673-686.
- [2] Kamio E, Takahashi S, Noda H, *et al.* Effect of heating rate on liquefaction of cellulose by hot compressed water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007(5): 1-11.

(下转第43页)

续表

Mannich 碱混合脒	3	4	5	6	7
R	—(CH ₂) ₄ —	Me	Et	Me	Et
5-位取代基	H	CH ₂ NMe ₂	CH ₂ NEt ₂	H	H

亚烷基环戊酮混合双脒的合成反应如下:



亚烷基环戊酮混合脒有亚丁基(8)、亚异丙基(9)和亚丙基环戊酮混合脒(10)。

2 实验部分

2.1 主要材料与实验仪器

甲醛(质量分数 38% 的水溶液)、丙醛、丙酮、正丁醛、环戊酮、六氢吡啶、四氢吡咯、吗啉、二甲胺、二乙胺、水合肼(质量分数 85% 的水溶液)、无水乙醇、乙醇(质量分数 95%)、二甲亚砜(DMSO),均为分析纯。实验植物为野苋菜和稗草。

Bruker ARX-500 核磁共振谱仪(¹H-NMR),溶剂为 F₃CCO₂D, 四甲基硅烷为内标;日本岛津 IR-453 红外光谱仪(IR),溴化钾压片法;Elementar Vario 直型元素分析仪;美国 Varian 公司 MS Saturn 2000 型质谱仪;X₄ 数字显微熔点仪。

2.2 合成步骤

2.2.1 中间体的合成

(a) 氮氧化喹啉甲酰胺的合成方法参见文献[6]。

(b) α-二甲氨基亚甲基环戊酮等的合成:取 16 mL 33% 二甲胺水溶液(约 0.12 mol)加入到 250 mL 的两颈烧瓶中,再加入 90 mL 无水乙醇,滴加浓盐酸直至整个体系的 pH 在 3~4,再加入 7.2 g 多聚甲醛(约 0.24 mol)和 9 mL 的环戊酮(约 0.11 mol)。搅拌下加热回流 2 h,再加入 3.0 g(约 0.1 mol)多聚甲醛,再回流 4 h。蒸馏出乙醇后得到黄色胶状物,加适量蒸馏水溶解,抽滤除去不溶物。滤液用 50 mL 质量分数 5% 的氢氧化钠水溶液碱化,溶液呈明显碱性。乙醚(15 mL × 2)萃取,合并有机相,无水硫酸镁干燥,蒸去乙醚,余液为 α-二甲氨基亚甲基环戊酮(Mannich 碱),折光率 1.4764。α-二乙胺基亚甲基环戊酮、α-(四氢吡咯-1-基)亚甲基环戊酮、α-(六氢吡咯-1-基)亚甲基环戊酮、α-(吗啉-1-基)亚甲基环戊酮、2,5-二[(二甲氨基)亚甲基]环戊酮、2,5-二[(二乙胺基)亚甲基]环戊酮的合成类似于 2-二甲氨基亚甲基环戊酮的合成。

(c) α-亚异丙基环戊酮的合成:将 32 mL(约 0.42 mol)丙酮加到 120 mL 6% 质量分数的氢氧化钠溶液中,在室温下剧烈搅拌,并滴加 10.6 mL(约 0.12 mol)环戊酮。滴加完毕后,再在室温下剧烈搅拌 10 h。停止搅拌,用冰醋酸中和到 pH 为 7 后,用乙醚萃取(20 mL × 2),合并萃取液,加入无水硫酸镁,放置 10 min,倾析出液相。50℃ 水浴蒸馏,回收

(上接第 41 页)

- [3] Department of Energy. Roadmap for biomass technologies in the United States [R]. Washington D C, 2002.
- [4] Laser M, Schulman D, Allen S G, *et al.* A comparison of liquid hot water and steam pretreatment of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 81: 33-44.
- [5] 宋占午, 刘艳玲. 3,5-二硝基水杨酸测定还原糖含量的条件探讨[J]. *西北师范大学学报:自然科学版*, 1997, 33(2): 52-55.
- [6] 董晓艳. 生物化学实验[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 34-37.
- [7] Sasaki M, Kabyemela B, Malaluan R, *et al.* Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 1998, 13: 261-268.
- [8] 吕秀阳, 迫田章义, 铃木基之. 纤维素在近邻界水中的分解动力学和产物分布[J]. *化工学报*, 2001, 52(6): 556-559.
- [9] Garrote G, Dominguez H, Parajo J C. Kinetic modeling of corncob auto-hydrolysis[J]. *Process Biochemistry* 2001, 36: 571-578.

- [10] Laser M. Hydrothermal pretreatment of cellulosic biomass for bioconversion to ethanol[D]. Dartmouth: Dartmouth College, 2001.
- [11] Nabarlaz D, Ebringerová A, Montané D. Autohydrolysis agriculture byproducts for production of xylo-oligosaccharides[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2007, 69: 20-28.
- [12] Saeman J F. Kinetics of wood saccharification hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1945(1): 43-52.
- [13] Shu-Lai Mok W, Antal Jr M J. Productive and parasitic pathways in dilute acid: Catalyzed hydrolysis of cellulose[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1992, 31(1): 94-100.
- [14] Kim S B, Lee Y Y. Kinetics in acid catalyzed hydrolysis of hardwood hemicellulose[J]. *Biotechnology Bioengineering Symposium*, 1987, 17: 71-84.
- [15] Aguilar R, Ramirez J A, Garrote G, *et al.* Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse[J]. *Journal of Food Engineering*, 2002, 55: 309-318. ■