

木质纤维素汽爆料含量测定的条件优化

刘天天*, 王林凤, 闫德冉, 闫振丽, 王奇, 张斐洋

(河南天冠企业集团有限公司 车用生物燃料技术国家重点实验室, 河南 南阳 473000)

摘要:建立了一种准确测定汽爆料三组分含量的方法。样品经过水洗除沙、烘干、粉碎、过筛等前处理过程,得粒度为40目样品,样品取样量为0.4 g。样品经浓硫酸、稀硫酸水解成单糖,利用高效液相色谱(HPLC)对样品进行测定。以浓硫酸浓度、稀硫酸酸解温度、稀硫酸酸解时间为考察因素设计正交实验。结果最佳测定条件为:浓硫酸质量分数为70%,稀硫酸酸解温度为121℃,稀硫酸酸解时间为1 h。该方法测得的玉米秸秆汽爆料纤维素、半纤维、木质素的质量分数分别为42.42%、2.52%和34.82%,RSDs(相对标准偏差)为0.06~0.23。

关键词:汽爆料;测定;前处理;优化条件

中图分类号:TQ352.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)03-0191-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2016.03.048

Experimental optimization for analysis of steam-exploded lignocelluloses

LIU Tian-tian*, WANG Lin-feng, YAN De-ran, YAN Zhen-li, WANG Qi, ZHANG Fei-yang

(State Key Laboratory of Motor Vehicle Biofuel Technology, Henan Tianguan Group Co., Ltd., Nanyang 473000, China)

Abstract: A method is developed and applied to determine the content of steam-exploded components of lignocelluloses. 0.4 g of Samples with particle size of 40 mesh can be obtained by washing to wipe out sand, drying, crushing and sieving, which are then hydrolyzed by concentrated sulphuric acid and dilute sulfuric acid successively to generate monosaccharide. High Performance Liquid Chromatography (HPLC) is used to determine the components of the samples. The effects of sulfuric acid concentration, hydrolysis temperature and reaction time of dilute sulfuric acid are studied through orthogonal experiment. The optimal conditions are shown as follows: 70% mass fraction of concentrated sulphuric acid, 121°C of hydrolysis temperature of dilute sulfuric acid and 1 hour of hydrolysis reaction time of dilute sulfuric acid. The contents of cellulose, hemicellulose and lignin of the pretreated samples which are made of corn stalks are 33.90%, 23.89% and 15.84%, respectively. The relative standard deviations (RSDs) are between 0.06 and 0.23. This method has the advantages of accuracy, reliability, simple operation, less time consuming and feasibility of batch testing, which can be widely used in production testing.

Key words: steam-exploded components; determination; pretreatment; optimal conditions

农作物秸秆废弃物是一种可再生的、环境友好型的可替代生物能源^[1]。玉米秸秆在中国是一种主要的大田废弃物,占有所有秸秆的46%,年产量超过1.72亿t^[2]。玉米秸秆可以用来制作燃料乙醇,已在国内外进行了大规模的商业化投产^[3-5]。木质纤维素主要由纤维素、半纤维素和木质素构成,其中纤维素是生物质能源化利用的主要成分。木质纤维素预处理后经过酶解糖化发酵生产燃料乙醇,因此其3组分的质量分数是评价预处理工艺条件优劣的主要依据。

传统的木质纤维素测量方法存在耗时、繁琐和在线分析困难等缺点^[6],无法精确测出汽爆料中低质量分数的半纤维,纤维素测量中汽爆料的色差变化较小,测量误差较大,NREL(美国国家能源部实验室)也提出了系统测定木质纤维素原料3组分的

方法^[7],然而针对汽爆料组分的准确测量仍然存在一些问题。笔者针对NREL法进行改进,对汽爆料实验条件进行优化,建立了一种准确、可靠、快速、简便、可批量测定汽爆料3组分质量分数的方法,并从减少耗能、耗时、测量准确度上与国标法进行对比验证^[8-10]。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂及材料

安捷伦1200高效液相色谱,美国Agilent公司生产;灭菌锅,上海三申医疗器械有限公司生产;耐压管,北京欣维尔玻璃仪器公司生产;移液枪,上海求精生化试剂仪器有限公司生产;电子天平, Mettler Toledo公司生产。

H₂SO₄,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司

收稿日期:2015-08-04

基金项目:国家科技支撑计划(2012CB723604);国家“863”计划(2012AA021405)

作者简介:刘天天(1989-),女,本科,助理工程师,研究方向为生物质能源化,通讯联系人,liutiantian199@126.com。

生产;Direct-Q3型纯水机,Millipore公司生产;水浴摇床,IKA公司生产;纤维二糖、葡萄糖、木糖、阿拉伯糖标准品,天津光复精细化工有限公司生产;汽爆料,天冠纤维乙醇有限公司生产。

1.2 标准溶液的配制

标准糖(SRS)溶液配制:取标准品葡萄糖3 g、木糖0.8 g、阿拉伯糖0.4 g于1 L容量瓶中,并用超纯水定容,-4℃保存,其中SRS样品均为烘干、分析纯样品,并且烘干次数比较少。

标准糖回收溶液:将10 mL SRS溶液加到压力管里,再加348.4 μL 72%的H₂SO₄。

1.3 色谱条件

色谱柱:Zorbax Eclipse XDB-C18色谱柱;RI示差检测器;流动相:5 mol/mL H₂SO₄(pH=2);进样体积:5.0 μL;流动相流速:0.5 mL/min;柱温:65℃。

1.4 实验方法

称取一定量经烘干粉碎后的样品,放入耐压管,加入3 mL浓硫酸,在30℃的水浴锅中反应60 min,然后加入纯水84 mL,使浓硫酸稀释至4%,将含有样品和标准糖回收溶液的耐压管放入灭菌锅中处理,然后抽滤水解产物,得到水解液和滤渣。其中残渣于105℃烘干,550℃下灰化,利用差重法计算木质素质量分数;水解液进HPLC进行测定。

1.4.1 汽爆料的前处理

对汽爆料进行水洗除杂,通过纤维素、半纤维素、木质素和灰分质量分数的测定,考察除杂在汽爆料测量中的重要性;分别选取0.2、0.3、0.4、0.5 g和0.6 g的取样量,分析取样量对汽爆料测量准确性的影响;设计粉碎粒度为20、40、80目和100目,以纤维素、半纤维素、木质素、耗时寻找测定方法的最佳粉碎粒度。

1.4.2 正交优化设计

现就测量方法中对汽爆料测定影响较大的因素进行讨论,寻找最佳实验条件。以浓硫酸质量分数、稀硫酸解温度和稀硫酸解时间设计正交试验,每个实验设计3组平行试验。正交实验设计如表1所示。

表1 正交实验因素水平表

| 因素 | 浓硫酸质量分数/% | 稀硫酸解温度/℃ | 稀硫酸解时间/h |
|----|-----------|----------|----------|
| 1 | 60 | 100 | 0.5 |
| 2 | 65 | 110 | 1.0 |
| 3 | 70 | 121 | 1.5 |
| 4 | 75 | 130 | 2.0 |

1.4.3 方法验证

通过对连续汽爆过程各阶段样品进行测量,以验证其数据的合理性;用国标法对汽爆料进行3组分测定,并对优化后方法测定的结果进行对比分析,考虑生产上对样品测定的需求,从耗时、补缺空白、精确度等方面进行综合对比,以验证汽爆料测定方法的优势。

2 结果与讨论

2.1 除杂对测量结果的影响

除杂对测量结果的影响如表2所示。

表2 原料、未处理和处理后样品的质量分数 %

| | 纤维素 | 半纤维素 | 木质素 | 灰分 |
|---------|-------|-------|-------|-------|
| 玉米秸秆 | 27.41 | 21.18 | 22.30 | 7.700 |
| 汽爆料 | 30.24 | 1.05 | 36.15 | 0.190 |
| 除杂后的汽爆料 | 42.29 | 4.18 | 37.20 | 0.096 |

注:表中数据均为每个样品3次平行测定结果的平均。

由表2可以看出,玉米秸秆经蒸汽爆破水洗,可溶性成分溶出,故灰分减少,半纤维素大部分分解,使纤维素和木质素质量分数相对升高,数据与理论相符。由于玉米秸秆在收储存放时较易混入地下颗粒物质,所以爆破后的汽爆料中含有较多杂质,特别是砂砾,从表中未处理汽爆料和除杂汽爆料的灰分质量分数可以看出,未除杂的灰分质量分数较大。从纤维素和半纤维素的数据可以看出,除杂后灰分质量分数降低,纤维素和半纤维素的质量分数增高,而汽爆料中的砂砾等杂质不属于汽爆料应含组分,在汽爆料测量3组分质量分数时应当除掉。

2.2 不同取样量对测定结果的影响

不同取样量对测定结果的影响如表3所示。

表3 取样量对测定结果的影响

| 取样量/g | 纤维素 | | 半纤维素 | | 木质素 | |
|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| | 质量分数/% | RSD/% | 质量分数/% | RSD/% | 质量分数/% | RSD/% |
| 0.2 | 42.11 | 2.86 | 3.88 | 2.76 | 36.91 | 3.25 |
| 0.3 | 42.17 | 2.59 | 3.92 | 2.64 | 37.13 | 3.04 |
| 0.4 | 42.23 | 2.32 | 3.89 | 2.43 | 36.94 | 2.56 |
| 0.5 | 42.20 | 2.74 | 4.01 | 2.57 | 36.67 | 2.53 |
| 0.6 | 42.25 | 2.82 | 4.11 | 2.70 | 37.25 | 2.44 |

注:表中数据均为每个样品3次平行测定结果的平均。

从表3可以看出,0.2 g和0.3 g取样量的木质素的RSD(相对标准偏差)数值均超过3%,这是因

为取样量过少和由此引起的取样不均匀,使得差重法测得的木质素质量分数误差较大,精度较低。0.5 g和0.6 g取样量的纤维素和半纤维素质量分数的RSD较大,这是由于纤维素和半纤维素的测量是利用浓硫酸和稀硫酸酸解生成单糖测得的,所用的稀硫酸体积为84 mL,而浓硫酸体积只有3 mL,取样量超过一定的范围,会使样品难以完全浸润,人为操作误差也随之增大。0.4 g取样量的各组分的RSD整体较小,均小于2.56,精度较高,因此汽爆料3组分测量的最佳取样量为0.4 g。

2.3 不同粉碎粒度对测定结果的影响

不同粉碎粒度对测定结果的影响如表4所示。

表4 粉碎粒度对测定结果的影响

| 粒度/ 目 | w(纤维素)/ % | w(半纤维素)/ % | w(木质素)/ % | 耗时/ min |
|----------|--------------|---------------|--------------|------------|
| 20 | 41.19 | 3.96 | 37.24 | 5 |
| 40 | 42.03 | 4.14 | 37.18 | 15 |
| 80 | 42.26 | 4.28 | 36.96 | 35 |
| 100 | 42.24 | 4.25 | 36.75 | 50 |

注:表中数据均为每个样品3次平行测定结果的平均。

从表4中可以看出,纤维素是先快速升高,随后保持平稳,这是由于样品被粉碎的粒度越小,纤维素结晶度下降,表面积增加,浓酸和稀酸与样品接触越充分,酸解更彻底,纤维素得到充分分解直至完全分解,纤维素和半纤维素质量分数基本保持不变;木质素是随着粒度的减小有所降低,这是由于样品粒度过小导致部分木质素透过砂芯漏斗孔洞流出的原因;从耗时上看,粒度减小,耗时增长较快,使劳动力成本大幅增加。因此,从既满足测量准确性,又节省时间综合考虑,选用粉碎粒度为40目。

2.4 正交实验

汽爆料经过蒸汽高压爆破,半纤维素几乎被完全降解;木质素质量分数是经其他成分的溶解和降解通过差重法得到,因为半纤维素的充分降解,其质量分数主要受纤维素的质量分数的影响,因此汽爆料3大因素的测定准确性主要受纤维素测定的影响,因此通过纤维素的质量分数来确定实验设计优化的结果。

依据测定方法和实验设计方案得到的实验及分析结果如表5所示,其中 K_n 为所在列的因素的第 n 个水平的平均值,然后根据 K_n 值求极差 R , R 值越大,说明该因素对实验结果的影响越大。

表5 正交实验结果与分析

| 序号 | 因素 | | | | 空白 | w(纤维素)/% |
|-------|----------|------------|-----------|----|----|----------|
| | w(浓硫酸)/% | 稀硫酸酸解温度/°C | 稀硫酸酸解时间/h | 空白 | | |
| 1 | 60 | 100 | 0.5 | 0 | 0 | 21.5 |
| 2 | 60 | 110 | 1.0 | 0 | 0 | 30.8 |
| 3 | 60 | 121 | 1.5 | 0 | 0 | 29.7 |
| 4 | 60 | 130 | 2.0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 65 | 100 | 1.0 | 0 | 0 | 34.4 |
| 6 | 65 | 110 | 0.5 | 0 | 0 | 29.7 |
| 7 | 65 | 121 | 2.0 | 0 | 0 | 0 |
| 8 | 65 | 130 | 1.5 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | 70 | 100 | 1.5 | 0 | 0 | 39.8 |
| 10 | 70 | 110 | 2.0 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | 70 | 121 | 0.5 | 0 | 0 | 36.8 |
| 12 | 70 | 130 | 1.0 | 0 | 0 | 9.6 |
| 13 | 75 | 100 | 2.0 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | 75 | 110 | 1.5 | 0 | 0 | 37.9 |
| 15 | 75 | 121 | 1.0 | 0 | 0 | 38.7 |
| 16 | 75 | 130 | 0.5 | 0 | 0 | 15.3 |
| K_1 | 20.50 | 23.92 | 25.82 | 0 | 0 | |
| K_2 | 16.02 | 24.60 | 28.38 | 0 | 0 | |
| K_3 | 21.55 | 26.30 | 26.85 | 0 | 0 | |
| K_4 | 22.98 | 6.22 | 0 | 0 | 0 | |
| R | 6.95 | 20.08 | 28.38 | 0 | 0 | |

由表5可知,各因素对实验结果影响大小顺序为:稀硫酸酸解时间>稀硫酸酸解温度>浓硫酸的质量分数。

纤维素中的 β -1,4-糖苷键在一定浓度的 H^+ 、温度和时间作用下,糖苷键断裂,聚合度下降,生成葡萄糖。利用稀硫酸作为催化剂,葡萄糖在高温下可脱水生成5-羟甲基糠醛(5-HMF),5-HMF进一步脱羧生成乙酰丙酸和甲酸等物质^[11]。从表5中可以看出,随着稀硫酸酸解时间的延长和温度的提高,纤维素质量分数先升后降,即葡萄糖先生成后降解,因此合适的稀硫酸酸解时间和温度对3组分测定至关重要。在3组分测定中,用标准还原糖回收率来校正还原糖的损失,因此稀硫酸酸解时间在葡萄糖开始降解和降解完全之间,可根据汽爆料爆破效果的好坏来确定。

浓硫酸的质量分数较低,使木质纤维素中的纤维素结构难以打开,不利于后续的水解。浓硫酸的质量分数过高,容易使木质纤维素部分发生碳化,影响测定准确性;也可能是浓硫酸水解生成的葡萄糖进一步降解成其他副产物^[11]。

综合考虑以上各因素对3组分质量分数测定的影响,确定最优优化条件为:浓硫酸质量分数为70%,稀硫酸酸解温度为121℃,稀硫酸酸解时间为1 h。

2.5 样品测定

根据优化改进后的实验方案,对生产中连续汽爆过程的样品进行取样检测,分别为原料、未保压汽爆料、保压汽爆料,并对测量数据的准确性、合理性进行讨论分析,结果如表6所示。

表6 连续汽爆过程样品组分测定

| 汽爆阶段 | 纤维素 | | 半纤维素 | | 木质素 | |
|--------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|-----------------|-----------|
| | 质量分 数/% | RSD/ % | 质量分 数/% | RSD/ % | 质量分 数/% | RSD/ % |
| 原料 | 37.12 ± 0.21 | 0.18 | 17.21 ± 0.27 | 0.24 | 27.63 ± 0.18 | 0.19 |
| 未保压汽爆料 | 40.84 ± 0.17 | 0.09 | 4.42 ± 0.19 | 0.14 | 35.1 ± 0.24 | 0.17 |
| 保压汽爆料 | 42.42 ± 0.26 | 0.23 | 2.52 ± 0.23 | 0.12 | 34.82 ± 0.14 | 0.06 |

注:表中数据均为每个样品3次平行测定结果的平均。

由表6可以看出,木质纤维素经连爆处理后,高温蒸汽使纤维素的溶解性增加,稀酸使纤维素的聚合度下降,半纤维素降解为单糖,木质素小分子化,因此半纤维素在蒸汽爆破后便快速降解,保压后基本分解完全;纤维素和木质素连爆时因半纤维素的降解而组分占比增加;保压后,木质素部分小分子化而略有降低,纤维素因半纤维素和木质素的降低而质量分数增加,数据和理论基本相符,准确性可靠。

表7 国标法测定汽爆料

| 汽爆阶段 | 纤维素 | | 半纤维素 | | 木质素 | |
|-------|-----------------|-----------|----------------|-----------|-----------------|-----------|
| | 质量分 数/% | RSD/ % | 质量分 数/% | RSD/ % | 质量分 数/% | RSD/ % |
| 保压汽爆料 | 42.08 ± 0.32 | 0.3 6 | 2.34 ± 0.28 | 0.21 | 34.90 ± 0.22 | 0.40 |

汽爆料的优化测定方法和国标法进行对比分别如表6和表7所示。由表6、表7可以看出,国标法在测定汽爆料的偏差值和RSD上整体高于优化方案测定方法,这与国标法在测量过程中人为操作因素影响过大有关。从纤维素的质量分数上看,优化方法比国标法略高,这与硝酸乙醇和木质纤维素反应不够充分或原料处理后颜色变化不明显有关,新方法中,从糖回收率数值可以反应其反应的充分性,

不存在这方面误差;就半纤维素测量而言,汽爆料的半纤维素的质量分数基本在0~10%,与汽爆条件有关,如果汽爆条件较好,半纤维素质量分数较低,国标法测量半纤维素的滴定法就无法准确测量,而高效液相色谱可以测出微量的木糖和阿拉伯糖,进而测出半纤维素的质量分数;木质素的测量数据都较为准确,但其测量精度不如优化方法;就生产而言,需要通过汽爆料组分质量分数数据来及时改进汽爆生产工艺,国标法的测量耗时过长,操作繁琐,需要2~3 d,优化方法需要0.5~1 d,相比国标法,优化方法的效率更高,满足生产需要。

3 结论

建立了一种快速、准确测定汽爆料3组分质量分数的方法,对样品前处理条件进行了讨论,并优化了浓硫酸质量分数、稀硫酸酸解时间、稀硫酸酸解温度等参数,该测定汽爆料的优化方案在测量精度上高于国标法,且弥补了半纤维素低质量分数的测定空白,操作简便,人为误差小,耗时较少,效率较高,满足生产的检测条件。

参考文献

- [1] 匡廷云,白克智,杨秀山.我国生物质能发展战略的几点意见[J].化学进展,2007,19(7):1060-1063.
- [2] National Energy Administration. The survey and research of crop straw energy-oriented use 2012. <http://www.nea.gov.cn/201202/10/c-131402402.html>.
- [3] 张宇,许敬亮,袁振宏,等.世界纤维素燃料乙醇产业化进展[J].当代化工,2014,(2):198-202,206.
- [4] Solecki, Mary, Scodel, Anna, Epstein, Bob. Advanced Biofuel Market Report 2013 capacity through 2016[R]. Environmental Entrepreneurs, 2013.
- [5] 姚国欣,王建国.第二代和第三代生物燃料发展现状及启示[J].中外能源,2010,15(9):23-36.
- [6] Xue J J, Yang Z L, et al. On-line measurement of proximates and lignocellulose components of corn stover using NIRS[J]. Applied Energy, 2015, 137: 18-25.
- [7] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass, NREL/TP-510-42618[S]. US National Renewable Energy Laboratory, 2006.
- [8] 北京造纸研究所.造纸工业化学分析[M].北京:中国轻工业出版社,1979:44.
- [9] GB/T 2677.9—1994.造纸原料多戊糖含量的测定方法[S].北京:中国标准出版社,1994.
- [10] GB/T 2677.8—1994.造纸用原料酸不溶木素含量的测定方法[S].北京:中国标准出版社,1994.
- [11] 庄新姝,王树荣,骆仲洪,等.纤维素低浓度酸水解试验及产物分析研究[J].太阳能学报,2006,27(5):519-524. ■