

The application of the reaction mechanism of cellulose hydrolysis in supercritical(sub) water

Jie Chen¹, Cunwen Wang², Weiguo Wang³, Wen Chen, Junfeng Hang, Zhengjiao Tang

Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Chemical and pharmaceutical institute, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China

Email: 250274187@qq.com, wangcw118@hotmail.com, 396540306@qq.com

Abstract: This paper referenced the idea of the petroleum chemical industry, dealt with the kinetics for cellulose hydrolysis in supercritical (sub) water. The hydrolysates were combined into several lumps according to the process for cellulose hydrolysis in supercritical (sub) water, five-lump kinetics model for cellulose hydrolysis was established. The model simulated the the process of cellulose hydrolysis in supercritical (sub) water and the main product process succinctly and clearly. Results showed that the lumped model can be better predicted the main product distribution hydrolysis; the model which has less parameters was more convenient for practical applications

Keywords: lumped, supercritical, model, kinetics

在超（亚）临界条件下纤维素无催化水解过程的集总动力学应用

陈杰¹, 王存文², 王为国³, 陈文, 张俊峰, 唐正姣

¹ 武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 武汉, 中国, 430073

² 武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 武汉, 中国, 430073

³ 武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 武汉, 中国, 430073

Email: 250274187@qq.com, wangcw118@hotmail.com, 396540306@qq.com

摘要: 本文借鉴石油化工中的集总思想, 处理纤维素在超（亚）临界下无催化水解动力学。根据纤维素在超（亚）临界下水解过程进行集总, 建立纤维素在超（亚）临界下无催化水解的五集总动力学。集总模型简洁且清晰的模拟了纤维素在超（亚）临界下无催化水解过程和主要产物的生成过程。结果表明, 该集总模型能够较好地预测水解后各主要产物分布; 模型参数少, 便于实际应用

关键词: 集总; 超临界; 模型; 动力学

1 引言

纤维素是自然界中分布最广、含量最多的一种多糖。纤维素是由葡萄糖组成的大分子多糖。纤维素大分子的基环是 D-葡萄糖以 β -1, 4 糖苷键组成的大分子多糖, 分子量约 50000~2500000, 相当于 300~15000 个葡萄糖基脱水葡萄糖, 其分子式: $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20976140); 湖北省自然科学基金项目 (2008CDA024)

作者简介: 陈杰 (1986-), 男, 湖北省荆州市, 硕士生, 研究方向为生物质能源的开发与利用; Email: 250274187@qq.com

目前对纤维素超（亚）临界水解的反应产物和途径研究的比较清晰^[1-3]: 主要产物是赤藓糖、二羟基丙酮、果糖、葡萄糖、甘油醛、丙酮醛以及低聚糖等。通过对纤维素和产物标准试样的研究, 纤维素超临界水解反应的反应途径也比较清楚。Fig 1. 比较直观地描述了纤维丝在超临界下的水解过程^[4]: 纤维素首先被分解为低聚糖和葡萄糖, 葡萄糖通过异构化变为果糖。葡萄糖和果糖均可被分解为赤藓糖和乙醇醛或是二羟基丙酮和

甘油醛。甘油醛能转化为二羟基丙酮，而这两种化合物均可脱水成为丙酮醛。丙酮醛、赤藓糖和乙醇醛若进一步分解则会生成更小的分子。主要是 1~3 个碳的酸、醛和醇。对于纤维素超临界水解的反应动力学目前的研究较少^[5]。

因此，对于这种复杂体系，本文借鉴石油化工研究领域的集总思想^[6-8]，提出了利用集总的方法来研究纤维素水解过程的动力学。所谓集总方法，就是利用物理和化学分析的手段，将大量化合物按其动力学性质归并成若干个虚拟的单一组分来处理。美籍学者韦潜光教授首先对复杂的单分子反应体系进行了广泛研究，创立了集总体系的动力学速度常熟矩阵法。在此基础上，可以对各种复杂体系进行动力学分析，确定集总分族及集总反应网络，建立反应动力学模型，并用实验方法结合数学模型，确定个动力学常数，用集总理论建立动力学模型的方法已经在石油炼制过程的复杂反应体系中得到了广泛应用，在生物领域也有应用。因此根据超（亚）临界水解的机理和特点，我们以纤维素为原料在混合溶剂的超（亚）临界条件下进行水解，根据原料和水解产物中含碳数目分段进行集总，以原料——纤维素、低聚糖、葡萄糖水解产物以及小分子化合物的五个集总，建立纤维素水解的五集总动力学模型。

2 集总动力学模型的建立

2.1 模型的基本假设

(1) 装置中的流体处于理想状态——间歇反应装置中流体认为处于全混流，连续反应装置中流体认为处于平推流；

(2) 反应近似在均相下进行，无扩散控制；

(3) 在同一反应体系，分子量相近或者具有相似的化学特性的反应物具有相同的动力学特性。这样我们就可以将多聚糖（多聚三~六糖）归为一个集总，将同分异构体——葡萄糖和果糖归为一个集总；

(4) 认为所有葡萄糖，果糖水解释的产物之间的反应不予考虑，将其归为一个集总；

(5) 小分子化合物之间的反应不予考虑，将其归为一个集总；

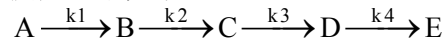
(6) 各集总组分之间均符合表观一级反应动力学；

(7) 每一反应的速率常数随温度的变化都满足

Arrhenius 方程。

2.2 集总反应网络的建立

由上述的基本假设，我们将初始反应物——纤维素作为一个集总组分 A，将多聚糖作为一个集总组分 B，将葡萄糖、果糖作为一个集总组分 C，将所有由集总组分 C 水解后如糠醛、5-HMF、赤藓糖等化合物归为一个集总组分 D，小分子化合物产物如 CO₂ 等组分作为一个集总组分 E。此时，整个反应网络如下：



各集总组分反应速率方程：

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (1)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B \quad (2)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_B - k_3 C_C \quad (3)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_3 C_C - k_4 C_D \quad (4)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = k_4 C_D \quad (5)$$

根据 Arrhenius 方程，各集总组分反应的表现指前因子和表观活化能的计算式：

$$k_i = k_{i0} \cdot \exp(-E_i / RT) \quad (6)$$

两边同时取对数：

$$\ln k_i = \ln k_{i0} - \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7)$$

2.3 各集总反应速率常数参数的拟合

本文利用七维科技高科有限公司 1stopt 3.0 版优化软件，对方程 (1) ~ (5) 采用 4 阶龙格—库塔编程拟合参数 $k_1 \sim k_4$ 。拟合过程必须满足两个约束条件：

① 反应速率常数 $k_i > 0$ ；

② 目标函数： $S = \sum (y_i(t) \exp(-y_i(t) \text{cal})) \wedge 2$ 取最小值。

对于 Yan Zhao^[9]等人采用超临界间歇反应装置在温度 378⁰C、380⁰C 和 382⁰C 下所得的数据，Fig 2.描述了 378⁰C 温度下各集总组分浓度随时间变化图。

以上各式中浓度 C_i 定义为：

$$C_i = \frac{W_i}{V_0} = \frac{Y_i \cdot W_0}{V_0} \quad (8)$$

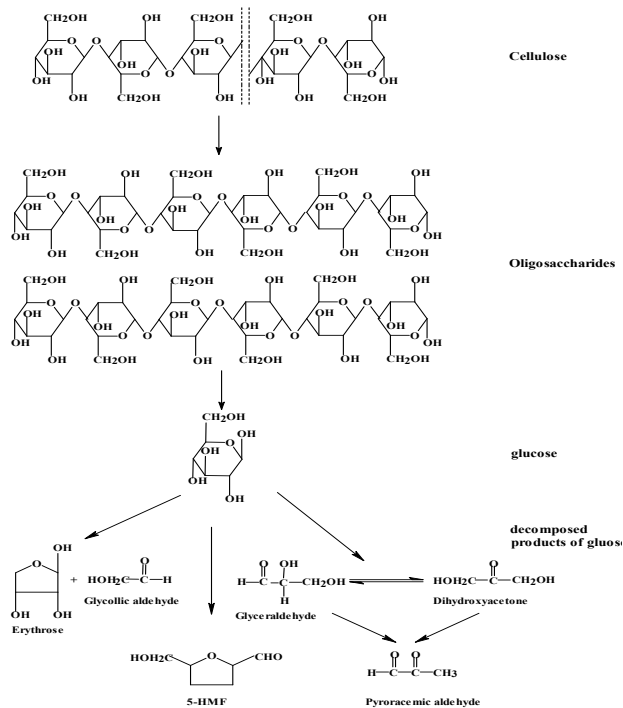


Fig 1. The application of the Reaction mechanism of cellulose hydrolysis in supercritical water
图 1: 纤维素的超临界下的水解机理

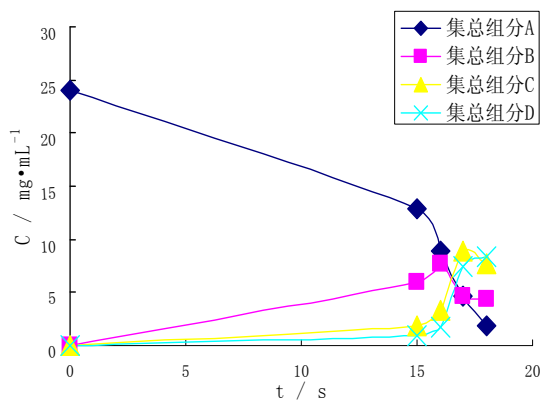


Fig 2. Curve: The concentration of all lumps components under different time in 378°C

图 2: 378°C 各集总组分在不同时间下的收率

Table 1. Reaction network parameters estimation results

表 1: 反映网络参数拟合结果

反应	k/s ⁻¹	378°C	380°C	382°C
A → B	k ₁	1.0761	1.7457	2.4759
B → C	k ₂	1.4478	1.4366	1.5040
C → D	k ₃	0.9815	1.7625	1.3011
D → E	k ₄	0.0890	0.5012	0.8923

从表 1 可以看出纤维素超临界水解为低聚糖即反应: 集总 A → 集总 B 随着温度的升高, 水解反应速率增加的比较显著, 同时图 3 拟合出了此反应的活化能为: $97.59 \times 8.314 = 811.36 \text{ kJ/mol}$; 对于集总反应 B → 集总 C 以及集总反应 C → 集总 D 中的组分 B、C、D 为前一反应的产物, 同时又是下一反应的反应物, 通过对 Yan Zhao 等人所做得的实验数据集总得到的集总浓度数据大致的描述了中间产物 B、C、D 在某时刻有瞬时的极大值, 但是在拟合其反应表现活化能时缺乏一定量的数据而导致无法求得。

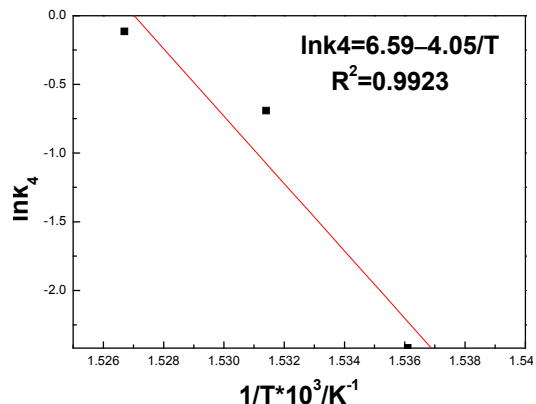
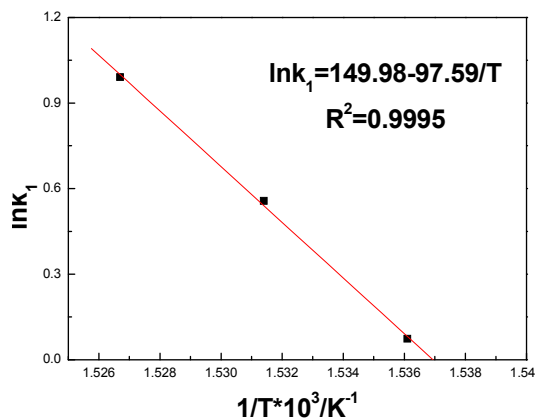


Fig 3. Curve: The fitting of apparent activation energy
图 3: 表观活化能的拟合

(2) 从表 2 可以看出, 各集总组分的实验值和计算值之间的相对误差 $r = (y(i)_{\text{cal}} - y(i)_{\text{exp}}) / y(i)_{\text{exp}}$ 均在 10% 以内, 其中集总组分 B 的实验值和计算值拟合效果最好, 这可能是由于低聚二~六糖在化学结构上的相似性而导致它们具有极其相似的化学性质的结果; 其次是随着每一集总组分中所耦合的化合物种类的增多, 拟合出现的误差随之增大, 集总组分 D 拟合的误差达到了 7.27%。

Table 2. Comparison between observed and calculated lumping concentrations under different time at 270°C

表 2: 270°C 下各集总组分分实验值和计算值的对比

t/s	A lump			B lump			C lump			D lump			AD/%
	Exp /mg·mL ⁻¹	Cal /mg·mL ⁻¹	AD /%	Exp /mg·L ⁻¹	Cal /mg·mL ⁻¹	AD /%	Exp /mg·mL ⁻¹	Cal /mg·mL ⁻¹	AD /%	Exp /mg·mL ⁻¹	Cal /mg·mL ⁻¹		
15	12.840	13.6513	6.31	5.9460	6.0120	1.11	1.8000	1.8243	1.82	0.9840	0.8832	-10.24	
16	8.9040	8.8283	-0.85	7.7520	7.2819	-6.06	3.2880	3.1797	-3.29	1.6800	1.9542	16.32	
17	4.6626	4.7869	2.67	4.6800	4.8631	0.84	8.8320	7.4309	-15.9	7.3680	7.3476	-0.27	
18	1.8960	2.0672	9.23	4.4160	4.4078	-0.18	7.7280	7.3932	-4.33	8.3760	8.5623	2.23	
Average absolute deviation/%			4.77	2.05				6.34				7.27	

Note: Absolute deviation (AD) = (Cal. Value — Exp. value)×100%

(3) 对于 Mitsuru Sasaki^[10]等人采用超临界连续管式反应装置所做得的数据, Fig 4. 描述了 320°C 温度下各集总组分浓度随时间变化图。

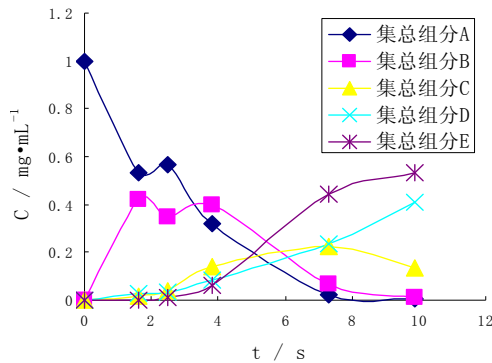


Fig 4. Curve: The concentration of all lumps components under different time in 320°C

图 4: 320°C 各集总组分在不同时间下的收率

由于此时研究的是连续反应动力学, 假定管式反应器为理想平推流反应器。由于无法得知纤维素的分子量, 需要用适当的方法去近似表征各集总组分的浓度。定义各集总组分浓度 C_i 以集总组分中 C 原子所占摩尔分率即:

$$C_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^5 n_i} \quad (9)$$

C_i 的求得:

$$C \text{ 原子物料守恒: } n_0 = \sum_{i=1}^5 n_i \quad (10)$$

所以:

$$C_i = \frac{n_i}{n_0} = \frac{\alpha_i \cdot W_i / M_i}{\alpha_0 \cdot W_0 / M_0} \quad (11)$$

$$= \frac{\alpha_i \cdot (Y_i \cdot W_0) / M_i}{\alpha_0 \cdot W_0 / M_0} = \frac{\alpha_i \cdot Y_i / M_i}{\alpha_0 / M_0}$$

结合 $M_0 \approx 162n, \alpha_0 = 6n$ 得到: $C_i = \frac{27\alpha_i Y_i}{M_i} \quad (12)$

n_0, n_i ----- 纤维素和各产物的物质的量/mol;

W_0, W_i ----- 纤维素和各产物的质量/mg;

$Y_i = \frac{W_i}{W_0}$ ----- 各产物的收率;

M_0, M_i ----- 纤维素和各产物的摩尔质量 /mg/mmol;

α_0, α_i ----- 1mol 纤维素和 1mol 各产物分子中所含的 C 原子数。

根据以上对个集总组分浓度的处理方法, 将其得到的数据作图如图 4。由图 4 可以看出集总组分 A、B 成无规律变化, 且集总组分 D 浓度变化也未表现先增大后减小的趋势, 故在导致拟合过程中出现了非常大的误差。原因可能有三点: 1.该集总模型可能不使用

连续条件下的反应动力学；2.上述处理集总组分的浓度的方法不恰当；3.原实验的某些数据本身存在比较大的误差。

2 结论

(1) 采取集总手段可以较好的处理纤维素在超（亚）临界条件下的复杂反应体系的反应动力学。

(2) 利用 1stopt 3.0 版优化软件优化拟合出了 Yan Zhao^[9]等人采用超临界间歇反应装置在温度 378⁰C、380⁰C 和 382⁰C 的各个集总反应速率。同时拟合得到了部分反应的表现活化能。

References (参考文献)

- [1] Kabyemela B M, Takigawa M, Adschiri T. Mechanism and Kinetics of cellulose decomposition in subcritical and supercritical water [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998, 37: 357-361.
- [2] Kabyemela B M, Adschiri T. Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: detailed reaction path way [J], *Mechanisms, and Kinetics. Ind. Eng. Chem. Res.* 1999, 38: 2888-2895.
- [3] Kabyemela B M, Adschiri T. Degradation kinetics of Dihydroxyacetone and Glyceraldehyde in subcritical and supercritical water [J]. *Chem Res*, 1997, 36: 2025-2030.
- [4] Kabyemela B M, Takigawa M, Adschiri T. Maluan, R M, Arai, K. Mechanism and kinetics of cellobiose decomposition in sub- and supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998, 37(2): 357-361.
- [5] WENG Hui-xin, SUN Shao-zhuang, JIANG Hong-bo. Lumped model for for catalytic reforming[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 1994, 45(4): 407-411.
翁惠新, 孙绍庄, 江洪波. 催化重整集总动力学模型[J]. *化工学报*, 1994, 45(4): 407-411.
- [6] WENG Hui-xin, OUYANG Fu-sheng, MA Jun. Lumped model for heavy oil catalytic cracking reaction[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 1995. 46(6): 662-668.
翁惠新, 欧阳福生, 马 军. 重油催化裂化反应集总动力学模型 [J]. *化工学报*, 1995.46(6):662-668.
- [7] Giacomo Cao, Antonio Viola, Roberto Baratti. et al. Lumped kinetic model for propene-butene mixtures oligomerization on a supported phosphoric acid catalyst[J]. *Applied catalysis*, 1988,41: 301-312.
- [8] Yan Zhao, Wen-Jing Lu, Hong-Tao Wang*. Supercritical hydrolysis of cellulose for cellulose for oligosaccharide production in combined technology. *Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084, China.*
- [9] Mitsuru Sasaki, Zhen Fang, Yoshiko Fukushima, Tadafumi Adschiri, and Kunio Arai*. Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Subcritical and Supercritical Water. *Department of Chemical Engineering. Faculty of Engineering, Tohoku University, 07 Aza-Aoba, Aramaki, Aoba-Ku, Sendai, Miyagi 980-8579, Japan.*