

Research on Cellulose Hydrolysis in Super/Sub-Critical Ethanol-Water System

Zhao Yang, Cunwen Wang*, Weiguo Wang, Wen Chen, Zhengjiao Tang, Junfeng Zhang

Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education of Wuhan Institute of Technology, Wuhan, China

Email: wuhanyangzhao@163.com, wangcw118@hotmail.com

Abstract: In ethanol-water binary mixed solvent, using the method of solvent preheating to hydrolyze cellulose has been studied under the condition of ethanol-water(volume ratio)1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3, the solid-liquid ratio 5%, temperature (200 to 280°C), pressure (4.1 to 8.8 MPa), the reaction time 0.58 min, stirring speed 600 r/min. These results indicate that ethanol-water 1:1, cellulose 6.75 g, temperature 260°C, pressure 6.2 MPa, the reaction time 0.58 min, stirring speed 600 r/min, cellulose can hydrolyze to reducing sugar in a short time, the highest yield ratio of reducing sugar is 98.22%, the lowest crystallinity of cellulose is 0.211

Key words: cellulose; ethanol-water system; products analysis

超/亚临界乙醇-水二元混合溶剂水解纤维素研究

杨 钊, 王存文*, 王为国, 陈 文, 唐正娇, 张俊峰

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: wuhanyangzhao@163.com, wangcw118@hotmail.com

摘 要: 在乙醇-水(体积比)1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3, 固液比(质量比)5%纤维素, 温度200~280°C, 压力4.1~8.8 MPa, 反应时间0.58 min, 搅拌转速600 r/min条件下, 利用溶剂预热法对乙醇-水二元混合溶剂水解纤维素进行了研究. 结果表明: 在乙醇-水(体积比)1:1, 纤维素6.75 g, 温度260°C, 压力6.2 MPa, 反应时间0.58 min, 搅拌转速600 r/min条件下, 纤维素在短时间内能快速水解成还原糖, 最高还原糖收率为98.22%, 纤维素的红外结晶度指数也从未水解时候的0.618, 降至0.211。

关键词: 纤维素; 醇-水二元混合溶剂; 产物分析

1 引言

随着化石能源的日益枯竭和环境污染的日趋严重, 开发洁净的可再生能源已成为紧迫的课题^[1]. 利用生物质的主要成分—纤维素水解制取葡萄糖^[2], 再经发酵生产清洁燃料—乙醇, 是一项高效的生物质资源利用技术^[3]. 纤维素超临界水解反应技术是使纤维素在水的超临界状态中快速水解的新方法, 近年引起了人们高度的关注, 其显著特点是反应不需要任何催化剂, 反应过程简单, 反应时间较短, 反应选择性高, 而且对环境没有污染. 利用超临界水可以溶解纤维素这一特性, 可以快速地破坏纤维素的晶体结构, 但超临界水的临界温度很高, 因而难以高产率地获得葡萄糖等平

台化合物^[4].

本课题组提出利用超/亚临界醇-水二元混合溶剂利用溶剂预热法水解纤维素制可发酵糖. 在甲醇(T_c : 239.5 °C, P_c : 8.1 MPa), 乙醇(T_c : 240.8 °C, P_c : 6.1 MPa), 异丙醇(T_c : 235.2 °C, P_c : 4.8 MPa)这些低临界点的常规醇类中, 加入一定量的水组成醇-水二元混合溶剂, 其临界点、介电常数较水有所降低, 故可降低对反应条件的要求, 增加对非极性物质的溶解度. 已有相关报道^[5], 超临界条件下, 醇的烷基链长, 能溶解大分子质量的物质, 且对纤维素的液化速率快. 所以理论上, 在醇和水的协同作用下, 醇-水二元混合溶剂可提高纤维素水解产率。

本课题组李雁博^[6]等人已经对葡萄糖在水中及在醇物质的量分数为0.6的甲醇-水、乙醇-水、异丙醇-

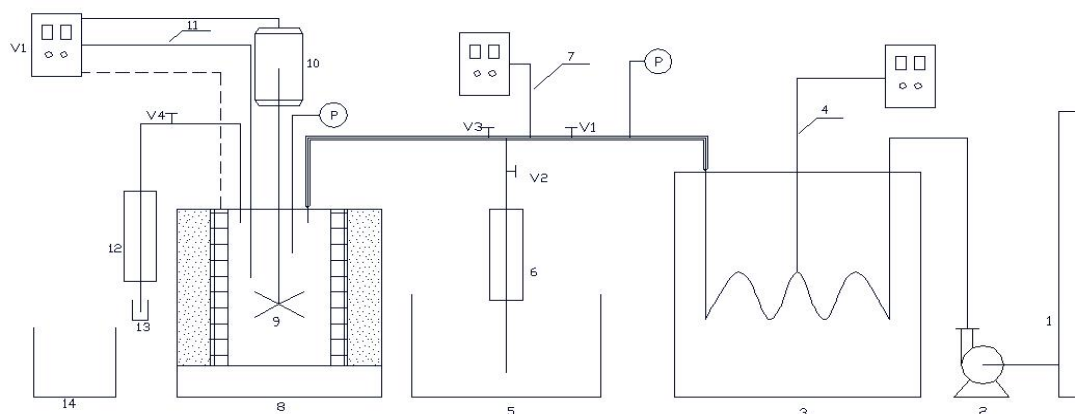
基金项目: 国家自然科学基金(20976140); 湖北省自然科学基金(2008CDA024)

水二元混合溶剂中的稳定性以及还原糖水解过程做了研究。研究表明在乙醇-水二元混合溶剂中葡萄糖有较好的稳定性。

在李雁博等人研究的基础上,本研究对乙醇的比例进行优化。以不同配比的乙醇-水二元混合溶剂作为溶剂,以纤维素为原料,研究了其在超/亚临界条件下的转化和糖生成反应规律,获得纤维素在超/亚临界条件下快速水解为低聚糖的最佳条件,同时考察超/亚临界方法对纤维素结构的影响,为进一步开发纤维素和秸秆超/亚临界组合处理工艺,提高产物(葡萄糖)转化率奠定基础。

2 实验

2.1 实验装置



1.玻璃柱; 2.高压泵; 3.锡浴; 4.热电偶和控制仪; 5.废液槽; 6.冷凝罐; 7.同 4; 8.反应釜; 9.搅拌桨; 10.电机; 11.同 4; 12. 冷凝罐; 13. 收集瓶; 14. 冷水槽; V. 阀门

Figure 1. Schematic sketch experimental apparatus

图 1. 实验装置流程示意图

①打开控制仪 4 的加热开关, 设定温度(一般高于反应所需温度), 开始加热。将固液比为 5% 的纤维素放入干燥的反应釜, 将釜密封。

②待锡浴加热达到设定温度时, 打开控制仪 11 的加热开关, 调节加热电压, 以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率对反应釜进行预热, 釜内温度控制在 $75\sim 85^{\circ}\text{C}$ (此温度下纤维素的结构不受影响)。同时, 开启高压泵 1 的开关, 将溶剂按一定流量打入锡浴装置内加热, 阀门 V3 关闭, 通过调节 V1, V2 来稳定进样口的温度(一般高于反应所需温度), 从 V2 流出的液体经过冷凝罐流入废液槽。

③热电偶 7 测定进样口的温度, 待进样口温度稳定后, 关闭 V2, 同时打开 V3, 溶剂进入釜内, 读取

实验流程如图 1 所示, 为自制间歇反应装置。该装置由进料部分、预热部分、反应器和产物收集部分组成。进料主要是通过高压泵将液体溶剂打入反应体系内。预热主要是通过锡浴对溶剂进行加热。反应器为有效容积 150 ml 的磁力搅拌反应釜, 釜体用电炉丝加热, 釜内温度由釜体中部和釜外壁的热电偶通过 AI-708P 温控仪进行控制, 控温精度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 搅拌转速范围为 $0\sim 1000\text{ r}/\text{min}$ 。液体产物通过反应釜的出口阀门、冷凝装置及收集瓶收集。

2.2 实验方法

溶剂预热法: 锡浴对溶剂进行加热, 通过高压泵将高温溶剂打入反应釜内水解纤维素, 此法具有反应时间短, 反应速率快的特点。具体实验过程如下:

装有溶剂的试管上的初始刻度, 此时调大反应釜加热电压, 以 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率同时加热反应釜, 待高压泵打完反应所需的溶剂体积后, 关闭 V3, 打开 V2, 开启电机开关, 调节转速到 $600\text{ r}/\text{min}$, 搅拌开始, 此时开始计时, 直至反应结束后的时间称为总操作时间, 从刚到达目标温度至反应结束后的时间称为反应时间。

④即使对反应器预热到 $75\sim 85^{\circ}\text{C}$, 进样口处溶剂的温度高于目标温度, 并且对进样口的管道用石棉和锡纸捆包防止散热, 但还是会有部分热损失, 导致被加热的溶剂按一定体积完全进入反应釜后, 釜内温度距离目标温度约差 $8\sim 10^{\circ}\text{C}$, 此时就需要利用加热套对反应器加热达到目标温度, 这段加热时间约为 $2\sim 2.5$

min。距离目标温度-2℃时，调小加热电压；距离目标温度-1℃时，将电压调零，停止加热（由于余热的存在，这样调试可把温度的误差控制在目标温度左右±1℃），反应时间计时开始，待温度反应所需时间完毕后，停止搅拌。

⑤打开 V4，液体样品通过冷凝罐冷却后流入到收集瓶收集（经过滤离心后，供分析用）。收集完毕后，关闭 V4，迅速把反应釜从加热套中取出，将反应器部分放入冷水槽中快速冷却以避免残渣炭化，待釜体完全冷却至室温开盖取渣并清洗过滤，滤渣经干燥后进行称重得到残渣量并收集供分析用。

2.3 分析方法

液体样品中的还原糖采用 DNS 比色法^[7-9]和 UVmini-1240 紫外-可见分光光度计分析。

固体残渣采用美国 Nicolet 5700 傅立叶红外光谱仪分析。

3 结果与分析

3.1 样品中还原糖的分析

3.1.1 合溶剂临界参数的分析

试验过程中，反应体系的压力是由于反应溶剂在高温时形成的蒸汽产生的。试验中由于加入的混合溶剂中的两种溶剂的配比不同，致使反应物总的物质的量不同，最终导致试验压力有所不同，故需要模拟计算得到混合溶剂的临界温度（ T_c ）和临界压力（ P_c ）。由于乙醇-水二元混合溶剂的临界温度（ T_c ）和临界压力（ P_c ）随其组分的变化是连续的^[10]，故可采用多项式回归方程计算其任意组成的乙醇-水二元混合物的临界参数。本试验采用化工流程模拟软件 CHEMCAD 来计算混合溶剂的临界参数（ T_c ， P_c ），结果见表 1，对比表明模拟相对可靠。

Table 1. The results of T_c and P_c by regression and stimulation

表1. 乙醇-水二元混合物的 T_c 、 P_c 回归计算与模拟结果

V%	$T_c/^\circ\text{C}$		P_c/MPa	
	R	S	R	S
0	374.0	373.0	22.1	21.8
30	339.5	335.2	15.5	13.6
50	299.6	295.5	13.1	11.6
80	271.9	269.5	8.1	7.8
100	243.4	242.1	6.4	6.3

V%—乙醇体积分数，volume fraction of ethanol

R—回归值，regression results

S—模拟值，stimulation results

3.1.2 温度，溶剂体积比对还原糖收率的影响

纤维素质量为混合溶剂质量的 5%，混合溶剂 150 ml，乙醇-水（体积比）1:0.5，1:1，1:2，1:3，温度 200~280℃，反应时间 0.58 min，搅拌转速 600 r/min 条件下，考察了纤维素在乙醇-水二元混合溶剂中的温度及不同比对纤维素水解过程的影响。

图 2 表明，随着温度的升高，纤维素水解为还原糖的收率逐渐升高，最终达到一个最佳值，当温度继续升高时，还原糖收率反而有所下降。这是因在反应器内进行着如下的串联反应：纤维素—单糖（水解常数 K_1 ）；单糖—副产品（分解常数 K_2 ）。虽因此两反应的速率都随温度上升而增大，但多糖水解常数 K_1 和单糖分解常数 K_2 值的增加趋势并不相同，在较低的温度下， K_1 的增加值大于 K_2 ，但随着温度提高， K_2 值的增加值会逐渐大于 K_1 ，从而使反应温度存在一最佳值，而当温度超过最佳值时，单糖分解速率大于多糖水解速率，这也可能是之后出现还原糖收率有所下降的原因所在。乙醇-水二元混合溶剂水解纤维素的最佳温度集中在 260℃ 左右，即在乙醇-水体积比 1: 0.5，反应温度 270℃ 时，最佳还原糖收率为 90.21%；乙醇-水体积比 1: 1，反应温度 260℃ 时，最佳还原糖收率为 98.22%；乙醇-水体积比 1: 2，反应温度 255℃ 时，最佳还原糖收率为 92.73%；乙醇-水体积比 1: 3，反应温度 250℃ 时，最佳还原糖收率为 91.78%。

乙醇含量与还原糖收率关系：乙醇含量越高，达到还原糖收率最佳值所需温度越高；乙醇含量越低，达到还原糖收率最佳值所需温度越低。可能原因是乙醇的电离常数低于水的电离常数，乙醇-水二元混合物的电离常数亦低于纯水的电离常数，相同的条件下溶液中的 H^+ 浓度较水中小，所以，当乙醇含量高时，水解得到的还原糖的稳定性有所增加，在较高的温度环境下，还原糖有相对较好的稳定性，体现为在高温下得到还原糖收率最佳值；当乙醇含量低时，水解得到的还原糖的稳定性相对有所下降，体现为在相对较低的温度下得到还原糖收率最佳值。

3.1.3 反应时间对还原糖收率的影响

纤维素质量 6.75 g(溶剂质量的 5%)，混合溶剂

(乙醇-水 1:1) 150 ml, 先后加入反应釜内, 将釜密封, 用加热套从室温开始以 4℃/min 的升温速率加热反应釜至釜内温度 260℃, 整过过程搅拌, 转速 600 r/min, 总加热反应时间为 57.5 min, 反应完毕后分析其还原糖收率为 58.3%。利用溶剂预热法: 纤维素质量 6.75 g, 混合溶剂(乙醇-水 1:1) 150 ml, 反应温度 260℃,

反应时间 0.58 min, 总操作时间 2.86 min, 转速 600 r/min, 搅拌时间 2.86 min, 反应完毕后分析其还原糖收率为 98.22%。

对比可知, 反应时间越长, 还原糖收率越低, 可能是因为反应时间越长, 反应中的副反应越多, 单糖的分解越严重。

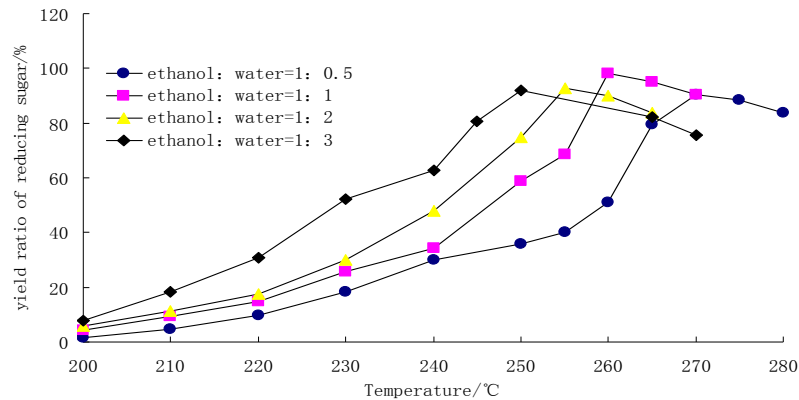


Figure2. Effect of volume ratio and temperature on the yield ratio of reducing sugar

图 2. 混合溶剂体积配比及温度对还原糖收率的影响

3.2 固体残渣的分析

纤维素是由结晶区和非结晶区构成, 纤维素超分子结构中结晶区重量占纤维素总重量的百分率称为纤维素的结晶度。结晶度越高, 结晶区越大, 越难水解。因此, 纤维素结晶度是说明纤维素内部结构的一个重要指标。

为了了解纤维素的水解程度与解结晶的关系, 在固液比 5%质量的纤维素, 混合溶剂 150 ml, 乙醇-水 (体积比) 1:1, 反应温度 200~270℃, 反应时间 0.58 min, 搅拌转速 600 r/min 条件下, 考察了纤维素在乙醇-水二元混合溶剂中水解后, 温度、还原糖收率及纤维素结晶度之间的关系。

用美国 Nicolet 5700 傅立叶红外光谱仪对未水解的纤维素和水解后的固体残渣结晶度进行分析。红外测定结晶度的方法采用运用最广泛的 Nelson and O'connor(NO`KI)红外光谱法^[11]测定, 结晶度指数计算方

法为: $NO`KI = Q1372/Q2900$  (式中: KI—结晶度, Q—普峰强度, NO`KI—结晶度指数)。用基线法分别测出波数 1372 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} 处的普峰强度 $Q1372$ cm^{-1} , $Q2900$ cm^{-1} , 通过计算得出不同温度下纤维素的结晶度指数, 如表 2。

表 2 表明, 随着温度的升高, 纤维素结晶度降低, 温度在 260℃时, 结晶度指数出现最小值 0.211。当温度继续升高时, 结晶度指数反而有所升高, 原因可能是在温度高的情况下, 部分固体产物在反应釜内发生炭化造成的。

结合图 2 中乙醇-水 1:1 曲线, 得出还原糖收率与纤维素结晶度指数的关系, 见表 3。

表 3 表明, 还原糖收率与纤维素结晶度指数成一定对应关系, 还原糖收率越高, 纤维素水解程度越高, 同时也体现在纤维素结晶度指数越低, 解结晶程度越高。

Table 2. Crystallinity of cellulose at different temperature

表 2. 不同温度下纤维素的结晶度指数

温度/℃	未水解过的纤维素	210	220	240	250	255	260	265	270

NO ⁻ KI	0.618	0.606	0.597	0.469	0.426	0.314	0.211	0.268	0.352
--------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

另外, 试验还对未水解过的纤维素和乙醇-水 1: 1 在 260℃水解后的固体残渣分别做了红外光谱图, 图 3 即为两种情况下红外光谱图的对比图, 图中 A—未

水解过的纤维素红外光谱图, B—乙醇-水 1: 1 在 260℃水解后固体残渣的红外光谱图。

Table 3. The concentration between yield ratio of reducing sugar and crystallinity of cellulose

表 3. 还原糖收率与纤维素结晶度指数的关系

温度/℃	210	220	240	250	255	260	265	270
NO ⁻ KI	0.606	0.597	0.469	0.426	0.314	0.211	0.268	0.352
还原糖收率/%	9.33	14.62	34.21	58.85	68.53	98.22	95.10	90.40

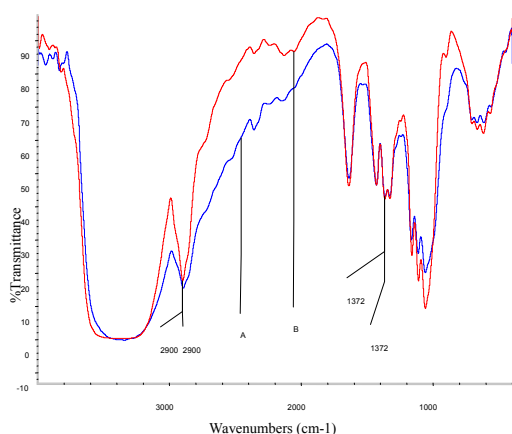


Figure3.The IR spectrum of cellulose hydrolysis

图 3. 纤维素水解前后的红外光谱图

(A—未水解过的纤维素; B—乙醇-水 1: 1, 260℃)

从图 3 中可以看出, A, B 在波数 1372 cm^{-1} 处, 特征峰几乎重叠, 相差无几, 而在 2900 cm^{-1} 处特征峰相差很大, 由基线法测得 A 在 2900 cm^{-1} 处的普峰强度要小于 B 在 2900 cm^{-1} 处的普峰强度, 根据结晶度指数计算公式: $\text{NO}^-\text{KI} = Q_{1372}/Q_{2900}$, 可知 B 的结晶度指数小于 A 的结晶度指数, 这与表 2 中数据对比是一致的。

4 结论

实验主要研究了温度、溶剂体积配比、反应时间对纤维素水解的影响, 集中研究了纤维素水解后还原糖的得率以及水解前后纤维素结构的变化, 得出反应的最优条件: 纤维素 6.75 g, 乙醇-水 1:1 (150ml), 温度 260℃, 压力 6.2 MPa, 反应时间 0.58 min, 搅拌

转速 600 r/min, 纤维素能快速水解成还原糖, 最高还原糖收率为 98.22%, 纤维素的红外结晶度指数也从未水解时候的 0.618 降至 0.211。此实验目的在于为超/亚临界醇-水二元混合溶剂水解纤维素制葡萄糖等有利单糖奠定基础, 从而更进一步对纤维素的水解过程进行研究。

References (参考文献)

- [1] KATSUNOBU EHARA,SHIRO SAKA.A comparative study on chemical conversion of cellulose between the batch-type and flow-type systems in supercritical water [J].Cellulose,2002(3): 301-311.
- [2] MITSURUSASAKI ,BERNARDKABYEMELA,ROBER-TOMALALUAN. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water [J].Journal of Super critical Fluids,1998(13):261- 268.
- [3] KYOUNG HEON KIM, JUAN HONG. Supercritical CO₂ pretreatment of lignocellulose enhances enzymatic cellulose hydrolysis [J].Bior source Technology,2001(77):139-144.
- [4] YOLICHI ISHIKAWA, SHIRO SAKA. Chemical conversion of cellulose as treated in supercritical methanol[J]. Cellulose,2001(8) : 189-295.
- [5] YAMAZAKI J, MINAMI E, SAKA S. Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols [J]. Wood Sci, 2006, 52(6): 527-532.
- [6] LI Yan-bo,WANG Cun-wen,WANG Wei-guo,ZHOU Cheng,CHEN Wen. The stabilities of glucose in super/sub-critical alcohol-water system[J]. Biomass Chemical Engineering, 2010, 44 (1): 14-18. (李雁博, 王存文, 王为国, 周诚, 陈文. 葡萄糖在超/亚临界醇-水二元混合溶剂中的稳定性研究[J]. 生物质化学工程, 2010, 44 (1): 14-18.)
- [7] ZHENG Yuan-bin,WU Jing-zhong. The DNS colorimetric determination of sugar content in the lotus[J]. Journal of Fujian College of Traditional Chinese Medicine, 2004, 14(4):32-34. (郑远斌, 吴锦忠. DNS 比色法测定莲子中多种糖的含量[J]. 福建中医学院学报, 2004, 14(4):32-34.)
- [8] Zhu S D, Wu Y X, Yu Z N, et al. Comparison of three microwave/chemical pretreatment processes for enzymatic hydrolysis of rice straw[J]. Biosystems Engineering, 2006, 93(3): 279-283.
- [9] Zhu S D, Wu Y X, Yu Z N, et al. Production of ethanol from microwave-assisted alkali pretreated wheat straw[J]. Process Biochemistry. 2006, 41(4): 869-873.

[10] LIU Xiao-bi, QU Jing-xu, LI Dong. Experimental study on the liquefaction of corn stalk in sub- and supercritical ethanol-water[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering[J], 2006, 22(5): 130-134.
(刘孝碧, 曲敬序, 李栋, 等. 玉米秸在亚/超临界乙醇-水中液化的初步研究[J]. 农业工程学报[J], 2006, 22(5): 130-134.)

[11] YANG Ming-fei, PAN Xue-feng. Measurement of cellulose crystallinity by Infrared spectroscopy[J]. Agricultural Science and Technology, 1989(2): 30-32.
(杨明非, 潘雪峰. 红外光谱法研究木材纤维素的结晶度[J]. 农业科技, 1989(2): 30-32.)