

DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2012.09.021

丙酸预处理小麦秸秆的纤维素水解动力学^{*}

田龙^{1,2} 马晓建¹

(1. 南阳师范学院生命科学与技术学院, 南阳 473061; 2. 郑州大学化工与能源学院, 郑州 450001)

【摘要】 利用丙酸法预处理小麦秸秆,测定了不同温度下反应产物中葡萄糖质量浓度,并根据 Saeman 模型,计算得到了纤维素水解和葡萄糖降解的动力学数据,其活化能分别为 6.5086×10^4 J/mol 和 5.6223×10^4 J/mol。动力学分析表明:纤维素水解反应速度快,但是生成的葡萄糖容易发生降解;该模型的最优化反应条件为 80℃ 和 176 min,实验得到的葡萄糖质量浓度为 8.89 g/L,与模型预测结果偏差很小。

关键词: 小麦秸秆 纤维素 丙酸 水解动力学

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2012)09-0111-05

Kinetics Hydrolysis of Cellulose of Wheat Straw Pretreated with Propionic Acid

Tian Long^{1,2} Ma Xiaojian¹

(1. School of Life Science and Technology, Nanyang Normal University, Nanyang 473061, China

2. College of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract

The cellulose from wheat straw was pretreated with propionic acid, and the content of glucose at different reaction temperatures was determined. Based on the Saeman model, the kinetics data of cellulose hydrolysis and glucose degradation were calculated. The activation energy was 6.5086×10^4 J/mol and 5.6223×10^4 J/mol, respectively. The analysis results indicated that cellulose has a faster hydrolysis rate, and the glucose formed is easy to degrade. The optimum reaction conditions are 80℃ and 176 min, and the content of glucose reached 8.89 g/L. The adequacy of the model for predicting is verified effectively by the validation.

Key words Wheat straw, Cellulose, Propionic acid, Hydrolysis kinetics

引言

随着化石资源的日益短缺,探索从纤维素转化为清洁燃料(如乙醇以及化学品以补充或替代石油化学品)具有非常重要的意义。小麦秸秆中的纤维素是一种具有高度结晶区的超分子稳定结构,一般利用酸法和酶法水解。酶解反应条件温和、不产生发酵抑制物,但酶制剂价格比较高,此外,为提高酶的水解效率,原料必须预处理,这必然增加生产成本,同时酶作用的时间较长。

浓酸水解的条件也比较温和,能耗低,速度快,糖质量分数高,但浓酸腐蚀性强,酸回收困难,回收处理工艺复杂,严重腐蚀设备和污染环境。稀酸水解的特点是不需要回收酸,直接中和就可以满足需要,但是其反应温度和压力都比较高,对设备要求也很高,且糖质量分数低。因此酸水解的发展方向是期望建立易回收利用的酸介质,对设备腐蚀性不强,反应条件温和,糖质量分数高,成本低^[1-3]。

本文采用丙酸体系水解小麦秸秆纤维素原料,可有效解决酸回收的问题,对节约成本和保护环境

收稿日期: 2011-11-01 修回日期: 2012-02-20

*“十一五”国家科技支撑计划资助项目(2007BAD66B04)

作者简介: 田龙,讲师,郑州大学博士生,主要从事生物质能源开发和利用研究, E-mail: 858687144@163.com

有很大意义。

1 材料与方法

1.1 材料

2009年产的小麦秸秆,用自来水洗净干燥后,用植物组织粉碎机粉碎,过40目。经测定,其主要成分的质量分数为:纤维素40.5%,半纤维素28.2%,木质素19.6%,灰分2.0%,水分8.0%。

1.2 实验方法

称取5.00g秸秆,料液比为1:20,加入丙酸和HCl,分别在60℃、70℃、80℃、90℃的水浴锅中反应,采用紫外可见分光光度计双波长比色法^[4]测定不同时刻溶液中的葡萄糖质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对小麦秸秆纤维素水解的影响

测定了不同温度下丙酸降解小麦秸秆溶液中的葡萄糖质量浓度,反应条件为:液固比为20,丙酸质量浓度900g/L,HCl质量浓度3.0g/L。实验结果如图1所示。

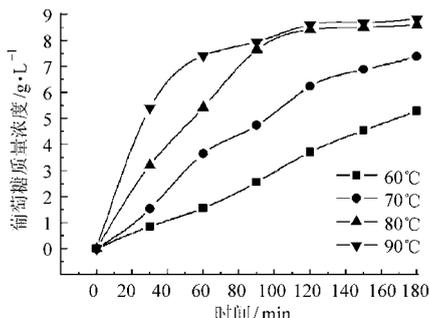


图1 温度对葡萄糖质量浓度的影响

Fig. 1 Effects of temperature on the productivity of glucose

温度对小麦秸秆纤维素的水解有重要的影响^[5]。从图1可知,反应温度的提高有利于产物中葡萄糖质量浓度的增加,90℃的葡萄糖质量浓度与60℃时相比,提高了约1倍。此外,由图1还可看出,升高反应温度有利于提高反应速率,反应90min后,80℃和90℃条件下的葡萄糖质量浓度接近最大,反应趋于平衡;而60℃和70℃条件下的葡萄糖质量浓度则随着时间的延长而一直趋于增加,可见反应速率较慢。事实上,丙酸水解小麦秸秆过程可分为快速水解阶段和缓慢水解阶段,同时随着温度的升高,快速水解阶段所需要的时间越来越短,这说明温度对水解进程有显著促进作用^[6-7]。综合考虑,初步确定反应温度为80℃。

2.2 丙酸质量浓度对纤维素水解的影响

测定了不同丙酸质量浓度对小麦秸秆纤维素的影响,反应条件为:液固比为20,反应温度80℃,HCl

质量浓度3.0g/L。如图2所示。

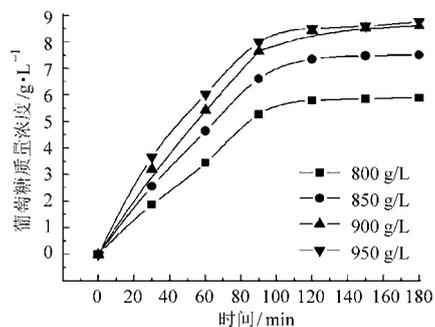


图2 丙酸质量浓度对葡萄糖质量浓度的影响

Fig. 2 Effects of concentration of propionic acid on the glucose productivity

由图2可以看出,随着丙酸质量浓度的增加,反应体系中的葡萄糖质量浓度呈上升趋势:当丙酸质量浓度为800g/L时,反应90min后葡萄糖质量分数基本达到最大,之后随着时间延长,葡萄糖质量浓度保持不变;而当丙酸质量浓度增加为900g/L时,反应90min后,葡萄糖质量浓度接近恒定。继续增加丙酸质量浓度至950g/L,反应90min后葡萄糖质量浓度的提高极为有限。可见,丙酸质量浓度以900g/L较为合理。

2.3 HCl对秸秆纤维素水解的影响

测定了不同质量浓度HCl对丙酸降解小麦秸秆的影响。反应条件为:液固比为20,丙酸质量浓度900g/L,反应温度80℃。测得葡萄糖质量浓度随时间的变化如图3所示。

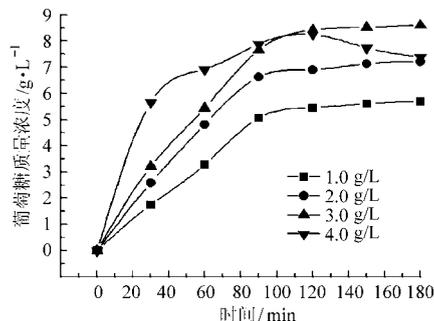


图3 HCl对葡萄糖质量浓度的影响

Fig. 3 Effects of concentration of HCl on the glucose productivity

由图3可知,HCl质量浓度较低时,水解180min后葡萄糖质量分数也较低,随着HCl质量浓度的增加,反应体系中的葡萄糖质量分数也逐渐增加,但如果丙酸体系中HCl质量浓度过高,会加速葡萄糖降解,最终葡萄糖质量分数反而降低。综合考虑,HCl质量浓度以3.0g/L为宜。

2.4 小麦秸秆纤维素的水解动力学

基于完整描述纤维素在酸体系中的水解行为的目的,必须研究纤维素水解产物葡萄糖的降解动力

学。

纤维素是由 β -1,4-糖苷键组成高分子的聚合物,成分单一,其酸水解的产物主要是葡萄糖和5-羟甲基糠醛。

Seaman 等^[8]建立了纤维素类物质的水解模型为:纤维素 $\xrightarrow{k_1}$ 葡萄糖 $\xrightarrow{k_2}$ 葡萄糖降解物。其中, k_1 为纤维素水解速率常数; k_2 为葡萄糖降解速率常数。

由于水解生成的葡萄糖在酸体系中不稳定,因此,在木质纤维素水解的同时,水解产物的葡萄糖也发生降解,生成了副产物5-羟甲基糠醛。

纤维素的水解反应是固液两相一级扩散反应^[9-13]

$$r_1 = k_1 [C] \quad (1)$$

式中 r_1 ——纤维素降解速率, $\text{g}/(\text{L}\cdot\text{min})$

k_1 ——纤维素降解为葡萄糖的速率常数, min^{-1}

$[C]$ ——纤维素质量浓度, g/L

本实验反应条件下,相对于纤维素的水解反应,葡萄糖的降解反应可近似认为是快速反应,即:葡萄糖的降解反应仅与葡萄糖初始浓度有关,得葡萄糖的降解速率方程

$$r_2 = k_2 [G] \quad (2)$$

式中 r_2 ——纤维素降解速率, $\text{g}/(\text{L}\cdot\text{min})$

k_2 ——纤维素降解为葡萄糖的速率常数, min^{-1}

$[G]$ ——纤维素质量浓度, g/L

由于纤维素的水解与葡萄糖的降解是同时发生的,于是可认为是纤维素水解为葡萄糖和葡萄糖降解的串联反应,根据纤维素和葡萄糖的物料平衡,得

$$-\frac{d[C]}{dt} = r_1 = k_1 [C] \quad (3)$$

$$\frac{d[G]}{dt} = r_1 - r_2 = k_1 [C] - k_2 [G] \quad (4)$$

由式(3)、(4)可以推导出反应体系中葡萄糖质量浓度与反应时间的关系式,即

$$G = \frac{k_1 X_{a0}}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5)$$

式中 G ——水解液中葡萄糖质量浓度, g/L

X_{a0} ——纤维素全部转化为葡萄糖时水解液中葡萄糖质量浓度, g/L

t ——反应时间, min

X_{a0} 的计算式为

$$X_{a0} = \frac{180 \times 10 X_a (1 - M)}{162 L} \quad (6)$$

式中 X_a ——小麦秸秆中纤维素质量分数

M ——小麦秸秆的含水率

L ——水解反应液固比

其中180为葡萄糖分子量,162为纤维素单体分子量。

将 $X_a = 40.5\%$, $M = 8.0\%$, $L = 20$ 代入式(6),可知 X_{a0} 为 $20.34 \text{ g}/\text{L}$ 。将 $X_a = 40.5\%$ 代入式(5),可知小麦秸秆水解液中的葡萄糖质量浓度 G 随时间 t 变化的数学表达式为^[6-8]

$$G = \frac{20.34 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (7)$$

2.5 反应速率常数计算

考察不同温度条件下的反应情况,将式(7)设置为 Origin 软件非线性曲线拟合功能中的自定义函数,即

$$y = 20.34 a (e^{-ax} - e^{-bx}) / (b - a)$$

式中 a, b ——常数

x ——反应时间, min

y ——葡萄糖的质量浓度, g/L

对实验结果进行非线性回归分析,经过数值计算后得到的反应速率常数 k_1, k_2 如表1所示。拟合曲线如图4所示。

表1 反应速率常数

Tab.1 Results of reaction rate constant

T / $^{\circ}\text{C}$	k_1 / min^{-1}	k_2 / min^{-1}	k_1/k_2	R^2
60	0.001 40	-0.001 83	-0.765	0.995 33
70	0.003 42	0.002 23	1.534	0.992 53
80	0.006 65	0.004 80	1.385	0.993 22
90	0.009 71	0.006 58	1.476	0.972 57

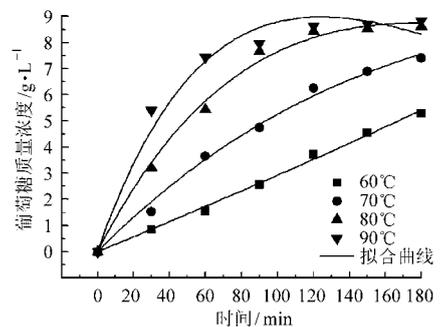


图4 温度对葡萄糖质量浓度的影响拟合曲线
Fig.4 Fitting curves of effects of temperature on content of glucose

由表1可以看出,纤维素水解和葡萄糖降解的速率常数均随温度的升高而增大, k_1/k_2 在 70°C 达到最大。 60°C 的 k_2 值为负数,说明该温度下的葡萄糖没有发生降解。随着水解温度的升高,在纤维素发生水解同时伴随着生成的葡萄糖的降解,其产物是

5-羟甲基糠醛,表现在 k_2 值变为正数,这会导致葡萄糖的损失;当温度为 90°C 时,葡萄糖降解的速率常数甚至接近 80°C 时葡萄糖生成的速率常数,说明副产物较多,对生产不利。

从表 1 中可以看出, k_1/k_2 比值随温度的升高而增大。而表 1 的相关系数 R^2 均大于 0.97,说明回归得到的拟合曲线与式 (7) 的相关性为极显著。从图 4 的拟合曲线也能看出,预测值与实验结果吻合程度较好,可见本文建立的水解过程数学模型合理,能真实反映水解过程。

2.6 反应活化能的计算

对于一般的化学反应,其速率常数与温度之间的关系服从 Arrhenius 方程

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8)$$

即
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

式中 A ——指前因子 E_a ——活化能

可知, $\ln k$ 与 $1/T$ 呈线性关系,表 2 是反应速率常数,分别作 $\ln k - 1/T$ 关系图,如图 5、6 所示,所得直线斜率为 $-\frac{E_a}{R}$,截距为 $\ln A$ 。

表 2 反应速率常数

Tab. 2 Results of reaction rate constant

$1/T$	$\ln k_1$	$\ln k_2$
0. 003 00	-6. 571	
0. 002 91	-5. 678	-6. 106
0. 002 83	-5. 013	-5. 339
0. 002 75	-4. 635	-5. 024

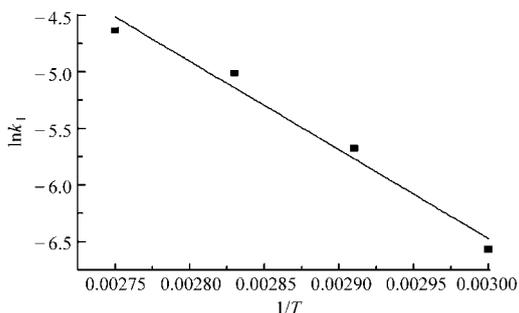


图 5 $1/T$ 与 $\ln k_1$ 关系图

Fig. 5 Relationship between $1/T$ and $\ln k_1$

可见,纤维素水解和葡萄糖降解的活化能分别为 $6.5086 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 和 $5.6223 \times 10^4 \text{ J/mol}$ 。

表 3 是反应活化能的计算结果,可见,葡萄糖分解的表现活化能略小于纤维素水解的活化能,说明葡萄糖在酸性条件下,更容易发生降解,但是葡萄糖降解的指前因子较小,从而表现出较慢的反应速度,生成的副产物较少,对生产有利。

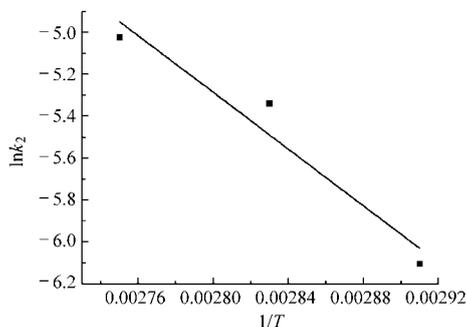


图 6 $1/T$ 与 $\ln k_2$ 关系图

Fig. 6 Relationship between $1/T$ and $\ln k_2$

表 3 反应活化能计算结果

Tab. 3 Results of E_a

阶段	$E_a/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln A$	R^2
葡萄糖生成	65 086	17. 013 11	0. 977 5
葡萄糖分解	56 223	13. 648 00	0. 945 0

2.7 最佳水解条件确定

对式(4)求导,可以得到最佳反应时间

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} \quad (9)$$

将最佳反应时间代入 Saeman 模型,即可求出该温度下的最高葡萄糖得率。Saeman 模型计算结果如表 4 所示。

表 4 葡萄糖质量浓度预测值

Tab. 4 Optimum glucose content data

$T/^\circ\text{C}$	t_{\max}/min	葡萄糖质量浓度预测值/ $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$
70	359	9. 13
80	176	8. 73
90	124	8. 98

由表 4 可知,当反应温度较低时,达到最高的葡萄糖质量浓度需要的时间较长,可见适当增加反应温度,可加快纤维素的水解,缩短葡萄糖降解时间,从而获得较高的葡萄糖质量浓度,如在 90°C 时,反应 124 min,葡萄糖质量浓度就可达 8.98 g/L ,而在 70°C 时,反应 359 min,葡萄糖质量浓度才达到 9.13 g/L ,因而在实际生产中,可以通过提高反应温度,来缩短反应时间,降低副产物质量分数。结合其他实验结果,可选择 80°C 、176 min 作为最佳反应条件,以保证获得最高的葡萄糖质量浓度。验证性实验表明,该最优条件下葡萄糖质量浓度为 8.89 g/L ,与模型预测偏差很小。

3 结论

(1) 利用丙酸法预处理小麦秸秆,测定了不同温度下反应产物中的葡萄糖质量浓度,并根据

Saeman 模型,计算得到了纤维素水解和葡萄糖降解的动力学数据,其活化能分别为 6.5086×10^4 J/mol 和 5.6223×10^4 J/mol。动力学分析表明:纤维素水解反应速度快,但是生成的葡萄糖容易发生降解;该模型的最优化反应条件为 80°C 和 176 min,实验得到的葡萄糖质量浓度为 8.89 g/L,与模型预测结果偏差很小。

(2) 催化剂盐酸的浓度过高和过低都会影响纤维素水解产物葡萄糖的质量浓度,盐酸浓度能促进

纤维素的水解,同时也加快了葡萄糖的降解。

(3) 提高温度在加快葡萄糖生成的同时,也加速了葡萄糖的降解,但适当地提高反应温度可缩短反应进程,提高生产效率。

(4) 从动力学结果来看,纤维素在有机酸和无机酸介质中水解的难易程度相当。丙酸是有机酸,和浓硫酸相比,回收较易实现、腐蚀性小;和稀酸相比,反应温度大为降低。可见丙酸法预处理小麦秸秆具有低能高效的优点,符合绿色工业发展趋势。

参 考 文 献

- Zhang Y, Himmel E M, Mielenz J R. Outlook for cellulose improvement screening and selection strategies [J]. *Biotechnology Advances*, 2006, 24(5): 452 ~ 481.
- 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): 3 000 ~ 3 011.
- Maloney M T, Chapman T W, Baker A J. Dilute acid hydrolysis of paper birch: kinetic study of xylan and acetyl-group hydrolysis [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1985, 27(3): 355 ~ 361.
- 胡湛波,王景全,柴欣生,等.一种用紫外光谱测定混合糖含量的新方法[J].*化工学报*,2008,59(5):1 233 ~ 1 237. Hu Zhanbo, Wang Jingquan, Chai Xinsheng, et al. A novel method for determination of sugars by UV spectroscopy [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2008, 59(5): 1 233 ~ 1 237. (in Chinese)
- 金强,张红漫,徐锐,等.半纤维素稀酸循环喷淋冲滤水解动力学[J].*化工学报*,2011,62(1):103 ~ 110. Jin Qiang, Zhang Hongman, Xu Rui, et al. Kinetics of hemicellulose hydrolysis by dilute acid with cycle spray flow-through [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2011, 62(1):103 ~ 110. (in Chinese)
- 白从广,刘学军,王燕,等.微波辐照木糖降解制备糠醛反应动力学[J].*化学反应工程与工艺*,2010,26(3):275 ~ 278. Bai Congguang, Liu Xuejun, Wang Yan, et al. Kinetics of xylose dehydration into furfural by microwave irradiation [J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2010, 26(3):275 ~ 278. (in Chinese)
- 李琰,任秀珍,元伟,等.生物质稀酸水解技术研究进展[J].*吉林化工学院学报*,2009,26(4):29 ~ 34. Li Yan, Ren Xiuzhen, Qi Wei, et al. A review of dilute-acid hydrolysis of lignocellulosic biomass [J]. *Journal of Jilin Institute of Chemical Technology*, 2009, 26(4):29 ~ 34. (in Chinese)
- Saeman J F. Kinetics of wood hydrolysis-decomposition of sugars in dilute acid at high temperature [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*,1945, 37(1): 43 ~ 52.
- Bustos G, Ramírez J A, Garrote G, et al. Modeling of the hydrolysis of sugarcane bagasse with hydrochloric acid [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2003, 104(1): 51 ~ 68.
- Liao W, Liu Y, Liu C, et al. Acid hydrolysis of fibers from dairy manure [J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(14): 1 687 ~ 1 695.
- Aguilar R, Ramírez J A, Garrote G, et al. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugarcane bagasse [J]. *Journal of Food Engineering*,2002, 55(4): 309 ~ 318.
- Gómez S, González C J, Ramírez J A, et al. Study of the hydrolysis of sugarcane bagasse using phosphoric acid [J]. *Journal of Food Engineering*,2006,74(1):78 ~ 88.
- Eken S N, Mutlu S F, Dılmaç Ç, et al. A comparative kinetic study of acidic hemicellulose hydrolysis in corn cob and sunflower seed hull [J]. *Bioresource Technology*, 1998, 65(2): 29 ~ 33.