

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.09.019

小麦秸秆丙酸法脱木质素反应动力学*

田龙^{1,2} 马晓建²

(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: 研究了小麦秸秆丙酸法预处理的反应历程和反应动力学。脱木质素过程分为 0~60 min 的快速脱木质素和 60~180 min 的脱残余木质素 2 个阶段。通过建立反应动力学方程, 获得了丙酸法预处理小麦秸秆的化学反应速率常数和反应级数。温度分别为 333、343、353、363 K 时, 速率常数分别为 0.002 3、0.002 8、0.003 7、0.005, 反应级数为一级。在一定温度和时间条件范围内的动力学研究表明, 小麦秸秆的丙酸法预处理的平均反应活化能为 26.05 kJ/mol, 频率因子为 26.797 L/(mol·min)。

关键词: 小麦秸秆 预处理 丙酸 木质素 反应动力学

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2013)09-0102-05

Delignification Kinetics of Wheat Straw Pretreated with Propionic Acid

Tian Long^{1,2} Ma Xiaojian²

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

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

Abstract: The reaction course and delignification kinetics of wheat straw pretreated with propionic acid was studied. The results showed that two distinct delignification phases occurred during this pulping process of wheat straw, which were the initial delignification phase from the beginning to 60 min and the residual delignification phase from 60 min to 180 min. The rate constant and the order of reaction were determined through the establishment of kinetic equation in delignification reaction. Under the temperature of 333 K, 343 K, 353 K, 363 K, the rate constants were 0.002 3, 0.002 8, 0.003 7 and 0.005. And the reaction order was the first grade. In the range of temperature and time under which the experiment was carried out, the average active energy was 26.05 kJ/mol, the frequency constant was 26.797 L/(mol·min).

Key words: Wheat straw Pretreatment Propionic acid Lignin Reaction kinetics

引言

木质纤维素制备燃料乙醇是合理利用废弃生物质资源、开发生物质能的重要途径^[1~2]。将纤维素废弃物转化为能源和其他产品,可以促进农业生产的良性循环,发展前景良好^[3~5]。

在木质纤维素制备燃料乙醇过程中,常规预处理方法主要是稀酸法、稀碱法及蒸汽爆破法等。稀酸法水解大部分半纤维素^[6],但反应温度高,设备

腐蚀严重,且不能脱除木质素;碱主要作用于木质素,温和条件下不能实现秸秆的全组分分离^[7]。采用蒸汽爆破-乙醇萃取耦合技术可对麦秸实现组分分离,但设备投资大,生产成本低^[8]。Zhang 等^[9]根据木质纤维素各组分在浓磷酸、有机溶剂和水中溶解度的不同,采用浓磷酸/丙酮萃取工艺在温和条件下得到了无定型纤维素、半纤维素和木质素,但工艺复杂、回收成本高。

前期试验表明,采用丙酸预处理小麦秸秆,利用

收稿日期: 2012-11-13 修回日期: 2013-02-20

* 南阳师范学院校级项目(QN2012043)

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

通讯作者: 马晓建,教授,博士生导师,主要从事生物工程设备研究, E-mail: maxj@zzu.edu.cn

丙酸对木质素具有良好的溶解能力,可在温和条件下以闭循环的方式将秸秆等纤维素聚合物分别降解为纤维素、半纤维素和木质素,这样就能分别加以利用,制备成不同的产品,实现生物量的全利用。该方法可有效解除木质素对纤维素的固定作用,使纤维素的结晶结构得到一定程度的破坏,从而使纤维素的水解率达90%。

在前期的实验中,系统研究了丙酸预处理小麦秸秆的纤维素水解动力学过程^[10],为了深入探讨反应机理,本文研究丙酸法预处理小麦秸秆过程中的脱木质素反应历程,建立脱木质素反应动力学模型,旨在阐明小麦秸秆的丙酸法预处理的反应规律和动力学特征,为丙酸预处理工艺的优化提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

小麦秸秆,取自郑州市郊区,洗净、干燥、粉碎,过40目筛,备用。经测定,其主要成分的质量分数为:纤维素39.8%,半纤维素28.5%,木质素20.2%。

1.2 丙酸预处理小麦秸秆工艺

根据前期研究,预处理工艺如下:准确称取5.00 g 秸秆,按液料比20、丙酸质量浓度900 g/L、催化剂HCl质量浓度3 g/L,搅拌均匀,分别在60℃、70℃、80℃、90℃的水浴锅中处理180 min,在不同时间下取样,抽滤,得到的粗纤维经洗涤、抽滤、干燥后进行木质素含量测定。

1.3 分析方法

水分测定参见文献[11];纤维素、半纤维素测定参见文献[12];木质素测定参见文献[13]。

2 结果与讨论

2.1 脱木质素反应历程

考察了不同温度条件下小麦脱木质素反应历程,所得到的粗纤维中残留的木质素的变化如图1所示。对图1中的曲线进行微分后可得到木质素含量的变化速率与时间的关系曲线,如图2所示。从图中可以清楚地看出,脱木质素反应历程可分为2个阶段:

第1阶段为0~60 min的快速脱木质素阶段。在此阶段中,木质素的脱除率达到43.1%,这一阶段所脱除的木质素主要是一些易反应(如酚型结构)、易溶解、分子量较低的木质素。

第2阶段为60~180 min的残余木质素脱除阶段。第1阶段虽已脱除了大部分的木质素,但原料还未达到分散成浆的程度,第2阶段的木质素的脱

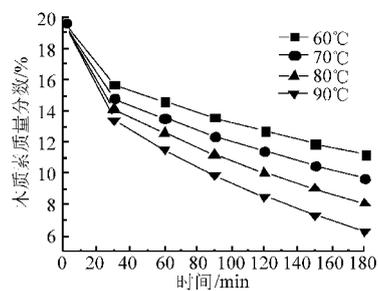


图1 木质素质量分数随时间变化曲线

Fig. 1 Curves of lignin content in crude fiber at different time

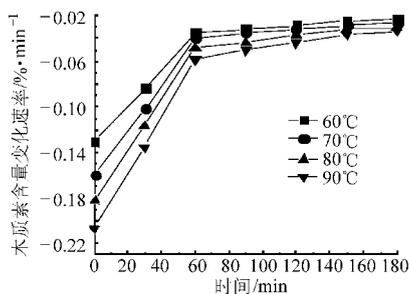


图2 木质素变化速率与时间关系曲线

Fig. 2 Relation curve of delignification rate at different time

除率为25.7%,总脱除率达68.8%。在第2阶段木质素脱除明显减慢,脱除量较前一阶段大为降低,可见木质素脱除难度进一步加大。这是因为在该阶段发生反应并脱除的木质素的结构相对比较稳定,主要是一些分子量大、反应活性低的木质素大分子。预处理180 min后,粗纤维中仍残留有一定量的木质素,这些残余木质素更加稳定,难以脱除,可能与木质素发生缩合反应有关。

2.2 脱木质素反应级数和反应速率常数的测定

小麦秸秆丙酸法预处理的脱木质素动力学过程,可从反应级数、反应速率常数和反应活化能进行描述。研究表明,该过程的脱木质素反应符合质量作用定律,在液料比为20条件下,丙酸质量浓度在反应前后可认为恒定,从而使动力学方程得到简化。

判断脱木质素反应的级数有2个方法:首先是由 $\ln L - t$ 作图,得不同保温温度下浆中木质素质量分数的对数 $\ln L$ 随保温时间的变化情况。看是否得到线性关系,如果是线性关系,可初步判定为一级反应。其次运用一级反应积分式计算,看各温度下反应速率常数 k 是否接近常数。如果接近一个常数,就可以判定该反应是一级反应。

本文用第1种方法。丙酸法蒸煮过程中脱木质素反应的动力学公式可表示为

$$-\ln L = kt + C \quad (1)$$

式中 L ——残余木质素的质量分数, %

t ——反应时间, min

k ——反应速率常数, min^{-1}

C ——常数

将试验所得的数据分别代入式(1),并用最小二乘法对数据进行回归分析。得到 k ,各温度下 k 均接近一个常数,由此可判定丙酸法脱木质素反应为一级反应。

2.3 60℃时的脱木质素反应速率方程

表1是在60℃的处理温度下,不同预处理时间所得到的粗纤维中木质素质量分数。由表1可知,在一定温度下,随着反应时间的延长,小麦秸秆中的木质素逐渐溶解,进入丙酸溶液中,反应180 min后,小麦秸秆粗纤维中的木质素质量分数为11.2%,而未进行预处理时,秸秆中的木质素质量分数为20.2%。其反应机理是,木质素的 α,β -芳基醚键受到丙酸溶液中 H^+ 的攻击,发生断裂,从而得以溶解脱除。

表1 60℃时不同反应时间粗纤维中木质素质量分数

Tab.1 Lignin content in crude fiber under different reaction time at 60℃

试验号	反应时间/min	残余木质素质量分数/%	lnL
1	30	15.7	2.754
2	60	14.6	2.681
3	90	13.6	2.610
4	120	12.7	2.542
5	150	11.9	2.477
6	180	11.2	2.416

对表1中的数据进行作图和分析,以 y 代表 $\ln L$, x 代表 t ,拟合模型 $y = a + bx$,线性回归模型拟合结果如图3所示。图3显示出浆中木质素含量和保温时间有很好的线性关系。

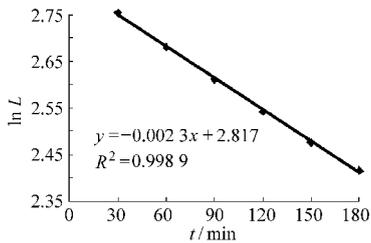


图3 60℃时 $\ln L$ 与 t 的关系曲线

Fig.3 Relation curves of $\ln L$ and t at 60℃

由此可知,60℃时的脱木质素反应速率方程为 $\ln L = 0.0023t - 2.817$,决定系数 R^2 为0.9989,说明回归方程极显著。

2.4 70℃时的脱木质素反应速率方程

表2是在70℃的处理温度下,不同预处理时间所得到的粗纤维中木质素质量分数。对表2中的数据进行作图和分析,以 y 代表 $\ln L$, x 代表 t ,拟合模型 $y = a + bx$,线性回归模型拟合结果如图4所示。

由此可知,70℃时的脱木质素反应速率方程为

$\ln L = 0.0028t - 2.7743$,决定系数 R^2 为0.9995,说明回归方程极显著。

表2 70℃时不同反应时间粗纤维中木质素的质量分数

Tab.2 Lignin content in crude fiber under different reaction time at 70℃

试验号	反应时间/min	残余木质素质量分数/%	lnL
1	30	14.8	2.695
2	60	13.5	2.603
3	90	12.4	2.518
4	120	11.4	2.434
5	150	10.5	2.351
6	180	9.7	2.272

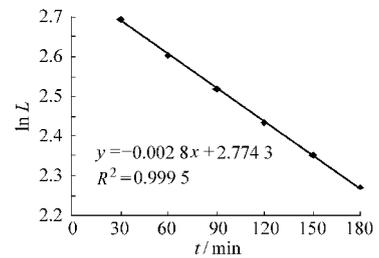


图4 70℃时 $\ln L$ 与 t 的关系曲线

Fig.4 Relation curves of between $\ln L$ and t at 70℃

2.5 80℃时的脱木质素反应速率方程

表3是在80℃的处理温度下,不同预处理时间所得到的粗纤维中木质素含量。对表3中的数据进行作图和分析,以 y 代表 $\ln L$, x 代表 t ,拟合模型 $y = a + bx$,线性回归模型拟合结果如图5所示。

表3 80℃时不同反应时间粗纤维中木质素的质量分数

Tab.3 Lignin content in crude fiber under different reaction time at 80℃

试验号	反应时间/min	残余木质素质量分数/%	lnL
1	30	14.1	2.646
2	60	12.6	2.534
3	90	11.2	2.416
4	120	10.0	2.303
5	150	9.0	2.197
6	180	8.1	2.092

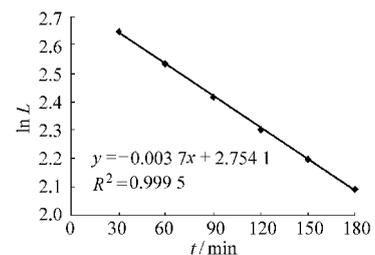


图5 80℃时 $\ln L$ 与 t 的关系曲线

Fig.5 Relation curve of $\ln L$ and t at 80℃

由此可知,80℃时的回归方程为 $\ln L = 0.0037t - 2.7541$, 决定系数 R^2 为 0.9995, 说明回归方程极显著。

2.6 90℃时的脱木质素反应速率方程

表4是在90℃的处理温度下,不同预处理时间所得到的粗纤维中木质素质量分数。对表4中的数据进行作图和分析,以 y 代表 $\ln L$, x 代表 t , 拟合模型 $y = a + bx$, 线性回归模型拟合结果如图6所示。

表4 90℃时不同反应时间粗纤维中木质素的质量分数

Tab.4 Lignin content in crude fiber under different reaction time at 90℃

试验号	反应时间/min	残余木质素质量分数/%	$\ln L$
1	30	13.4	2.595
2	60	11.5	2.442
3	90	9.9	2.293
4	120	8.5	2.140
5	150	7.3	1.988
6	180	6.3	1.841

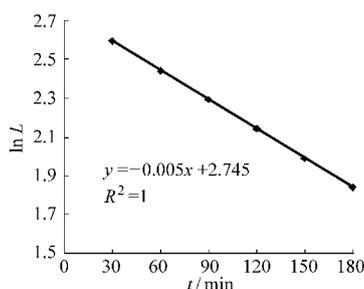


图6 90℃时 $\ln L$ 与 t 的关系曲线

Fig.6 Relation curve of $\ln L$ and t at 90℃

由此可知,90℃时的脱木质素反应速率方程为 $\ln L = 0.005t - 2.745$, 决定系数 R^2 为 1, 说明回归方程极显著。

2.7 脱木质素反应活化能的测定

根据 Arrhenius 方程

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2)$$

式中 k_0 ——频率因子, $L/(\text{mol} \cdot \text{min})$

E_a ——反应活化能, kJ/mol

R ——气体常数, 8.314 kJ/mol

T ——温度, $^\circ\text{C}$

对式(2)两边取对数,可得

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/(8.314T) \quad (3)$$

根据式(3)可知, $\ln k$ 与 $1/T$ 呈线性关系。

将 60℃、70℃、80℃、90℃ 时的脱木质素反应速率常数汇总后,列于表5。

从表5可以看出,随着温度的升高,脱木质素反应的反应速率常数呈增加趋势,说明温度的升高有

利于反应速率的提高。当浓度一定,温度升高,活化分子分数增多,反应速率增大,反应加快。

表5 不同温度下的反应速率常数

Tab.5 Reaction rate constants at different temperatures

温度 T/K	333	343	353	363
T^{-1}/K^{-1}	3.00×10^{-3}	2.91×10^{-3}	2.83×10^{-3}	2.75×10^{-3}
k/min^{-1}	0.0023	0.0028	0.0037	0.005
$\ln k$	-6.075	-5.878	-5.599	-5.298

对表5中的数据进行作图和分析,以 y 代表 $\ln k$, x 代表 $1/T$, 拟合模型 $y = a + bx$, 拟合结果如图7所示。

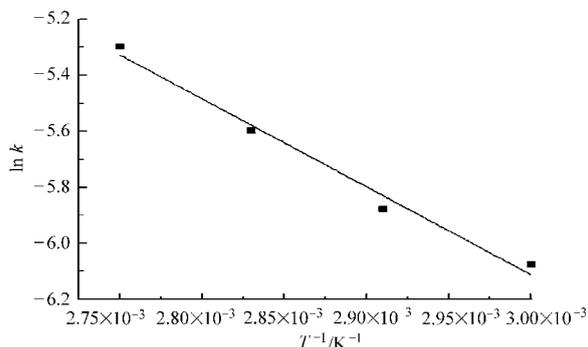


图7 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系曲线

Fig.7 Relation curve of $\ln k$ and $1/T$

可以看出,线性回归方程为 $y = -3.1334x + 3.2883$, 决定系数 R^2 为 0.9854, 说明回归方程是极显著的。

根据式(3),可得 $\ln k_0 = 3.2883$, $E_a/8.314 = 3.1334 \text{ kJ/mol}$ 。可知, $k_0 = 26.797 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{min})$, $E_a = 26.05 \text{ kJ/mol}$ 。即,本文测定的丙酸法脱木质素反应的活化能为 26.05 kJ/mol 。

3 结论

(1) 在合适的工艺条件下,研究了小麦秸秆的丙酸法预处理的反应历程和反应动力学。反应历程研究表明,脱木质素过程分为 0~60 min 的大量脱木质素和 60~180 min 的脱残余木质素 2 个阶段。在大液料比条件下,对一定温度、不同反应时间所得到的粗纤维中的木质素的含量进行分析,发现丙酸法的脱木质素反应速率和残余木质素的含量之间有显著的相关性。

(2) 通过建立反应动力学方程,获得了丙酸法预处理小麦秸秆的反应速率常数及反应级数。其反应活化能 $E_a = 26.05 \text{ kJ/mol}$, 频率因子 $k_0 = 26.797 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{min})$, 在 60~90℃ 的温度范围内脱木质素反应为一级反应。

参 考 文 献

- 1 Galbe M, Zacchi G. A review of the production of ethanol from softwood [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2002, 59 (6): 618 ~ 628.
- 2 管小冬. 农作物秸秆资源利用浅析 [J]. *农业工程学报*, 2006, 22(1): 104 ~ 106.
Guan Xiaodong. Analysis of crop stalk utilization [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2006, 22 (1): 104 ~ 106. (in Chinese)
- 3 Wyman C E. Biomass ethanol: Technical progress, opportunities, and commercial challenges [J]. *Annu. Rev. Energy Environ*, 1999, 24(1): 189 ~ 226.
- 4 Yang B, Wyman C E. Effect of xylan and lignin removal by batch and flowthrough pretreatment on the enzymatic digestibility of corn stover cellulose [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2004, 86(1): 88 ~ 98.
- 5 Herrera S. Bonkers about biofuels [J]. *Nature Biotechnology*, 2006, 24(7): 755 ~ 760.
- 6 Martin C, Alriksson B, Sjöde A, et al. Dilute sulfuric acid pretreatment of agricultural and agro-industrial residues for ethanol production [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2007, 137: 339 ~ 352.
- 7 Kim T H, Lee Y Y. Pretreatment of corn stover by soaking in aqueous ammonia at moderate temperatures [J]. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2007, 137 ~ 140(1 ~ 12): 81 ~ 92.
- 8 Chen H Z, Liu L Y. Unpolluted fractionation of wheat straw by steam explosion and ethanol extraction [J]. *Bioresour. Technol.*, 2007, 98(3): 666 ~ 676.
- 9 Zhang Y H, Ding S Y, Mielenz J R, et al. Fractionating recalcitrant lignocellulose at modest reaction conditions [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, 97(2): 214 ~ 223.
- 10 田龙, 马晓建. 丙酸预处理小麦秸秆的纤维素水解动力学 [J]. *农业机械学报*, 2012, 43(9): 111 ~ 115.
Tian Long, Ma Xiaojian. Kinetics hydrolysis of cellulose of wheat straw pretreated with propionic acid [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2012, 43(9): 111 ~ 115. (in Chinese)
- 11 王万玉. 木质纤维素固体基质发酵物中半纤维素、纤维素和木质素的定量分析程序 [J]. *微生物学通报*, 1987, 14(2): 81 ~ 84.
Wang Wanyu. Quantitative Analysis of hemicellulose, cellulose and lignin in lignocellulose [J]. *Microbiology*, 1987, 14(2): 81 ~ 84. (in Chinese)
- 12 杨淑蕙. 植物纤维化学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- 13 李稳宏, 吴大雄, 高新, 等. 麦秸秆纤维素酶解法产糖预处理工艺条件研究 [J]. *西北大学学报: 自然科学版*, 1997, 27(3): 227 ~ 230.
Li Wenhong, Wu Daxiong, Gao Xin, et al. A Study of operating conditions in the pretreatment process to produce glucose from the cellulose of wheat straw [J]. *Journal of Northwest University: Natural Science Edition*, 1997, 27(3): 227 ~ 230. (in Chinese)
- 14 朱裕贞, 顾达. 现代基础化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

~~~~~

(上接第 96 页)

- 16 Michael H, Gerardi. *The microbiology of anaerobic digesters* [M]. New York: John Wiley & Sons Inc, 2003.
- 17 Bryant M P. Microbial methane production—theoretical aspects [J]. *Animal Science*, 1979, 48(1): 193 ~ 201.
- 18 Grady C P, Daigger G T, Lim H C. *Biological wastewater treatment; second edition, revised and expanded* [M]. New York: Marcel Dekker, 1999.
- 19 Sánchez E, Borja R, Traviesco L, et al. Effect of organic loading rate on the stability, operational parameters and performance of a secondary upflow anaerobic sludge bed reactor treating piggery waste [J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(3): 335 ~ 344.
- 20 Zhao H W, Viraraghavan T. Analysis of the performance of an anaerobic digestion system at the Regina wastewater treatment plant [J]. *Bioresource Technology*, 2004, 95(3): 301 ~ 307.
- 21 Somasiri W, Ruan W Q, Li X F, et al. Decolourization of textile wastewater containing acid dyes in UASB reactor system under mixed anaerobic granular sludge [J]. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 5(1): 1 224 ~ 1 236.