

玉米秸秆超临界预处理与水解

阳金龙, 赵岩, 陆文静, 王洪涛

(清华大学 环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要: 农作物秸秆作为重要的生物质废物, 其乙醇化已受到广泛关注, 而预处理是其中的关键过程。为了确定玉米秸秆快速水解为低聚糖的最佳条件, 该研究将 40 mg 玉米秸秆粉和 2.5 mL 去离子水加入到水热反应器中密闭, 在 380 °C ~ 400 °C 反应 15~ 35 s 后, 对水解产物进行高效液相色谱分析。结果表明: 玉米秸秆在 388 °C 超临界水中反应 21 s 后, 可获得最大低聚糖转化率(24.1%)和最大可检测转化率(43.6%)。温度和时间是玉米秸秆超临界水解为低聚糖的关键因素。

关键词: 玉米秸秆; 纤维素; 低聚糖; 可发酵糖; 超临界水

中图分类号: TK 6

文献标志码: A

文章编号: 1000-0054(2010)09-1408-04

Supercritical pretreatment and hydrolyzation of corn stalks

YANG Jinlong, ZHAO Yan, LU Wenjing, WANG Hongtao

(Department of Environmental Science and Engineering,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Plant stalks are important bioresource for ethanol production. Pretreatment is a key process in plant stalk conversion. The optimal conditions for corn stalk hydrolyzation and oligosaccharide production were determined using 40 mg of corn stalks and 2.5 mL of deionized water treated at 380 ~ 400 °C for 15 ~ 35 s in hydrothermal reactors. The products were then analyzed by high performance liquid chromatography. The results show that corn stalks treated at 388 °C for 21 s gave an oligosaccharide recovery above 24.1%, and a detectable percent conversion above 43.6%. The reaction temperature and time were the two key factors controlling oligosaccharide production from corn stalks.

Key words: corn stalks; cellulose; oligosaccharide; fermentable sugar; supercritical water

纤维素乙醇作为一种绿色可再生的替代能源, 拥有广阔的市场前景和社会效益。然而, 秸秆中的木质素是难降解的高聚物, 以共价键和半纤维素结合, 并对纤维素形成包裹, 阻碍纤维素与催化剂或酶接触水解。另外, 纤维素线性巨分子间和分子内的

氢键形成的结晶结构, 使其难溶于水^[1], 导致纤维素在自然条件下水解速率极低, 秸秆中纤维素的水解糖化过程是其制取燃料乙醇的瓶颈步骤, 亟待解决。

超临界水能打破木质素的包裹作用和纤维素的结晶结构, 并利用水中电离的 H^+ 将纤维素迅速催化水解为低聚糖, 再将低聚糖水解为葡萄糖^[2-3], 克服了传统预处理与水解技术所需时间长, 水解效率低, 环境与资源成本高等不足, 具有无可比拟的优点, 由此受到众多学者的关注^[4-6]。然而超临界条件下, 葡萄糖分解生成赤藓糖、糠醛等副产物^[7-8]速率较大, 导致可发酵糖产率难以提高。在亚临界条件下, 葡萄糖的分解速率呈指数下降, 且低聚糖的水解速率大于葡萄糖^[9]。因此对于低聚糖水解为葡萄糖, 亚临界条件比超临界更有利, 但亚临界条件难以打破纤维素的结晶结构^[10], 因此单独的亚临界条件也难以获得较高的可发酵糖转化率。

由此提出超临界亚临界组合工艺, 首先利用超临界水溶剂化能力强、电离程度大的性质, 打破木质素的包裹和纤维素的结晶结构, 将玉米秸秆在超临界条件下水解为低聚糖, 然后在亚临界水中将低聚糖继续水解为葡萄糖。国外已有学者认识到超临界亚临界组合工艺^[4,11]优势, 但仍存在最佳反应条件不明、目标产物转化率低的问题。本文在前期以纤维素为底物的超临界水解研究基础上^[12], 以北方地区典型农作物废物—玉米秸秆为底物, 考察温度和反应时间对玉米秸秆中纤维素超临界水解为低聚糖、可发酵糖的影响, 从而获得玉米秸秆超临界水解为低聚糖的最佳反应条件, 为后续的玉米秸秆超临界、亚临界组合工艺研究奠定基础。

收稿日期: 2009-06-26

基金项目: 国家“八六三”高技术项目(2006AA10Z422)

作者简介: 阳金龙(1986—), 男(汉), 四川, 硕士研究生。

通讯作者: 王洪涛, 教授, E-mail: htwang@tsinghua.edu.cn

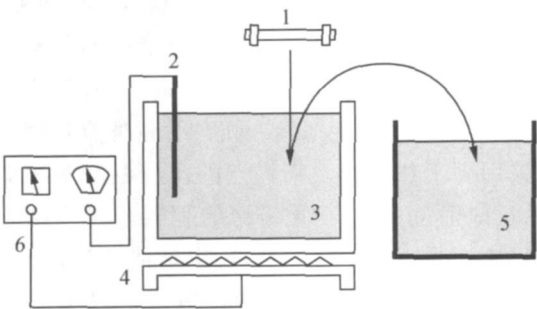
1 材料与方法

1.1 试验原料

玉米秸秆取自北京市房山区农场, 破碎水洗烘干过 40 目筛后待用。玉米秸秆主要化学组成有: 纤维素、半纤维素、木质素、灰分以及 C、H、O, 分别占干基质量 28.6%、49.6%、13.8%、8.0%、47.11%、5.29%、0.77%。

1.2 水热反应装置

自制小型水热反应系统由水热反应器(316 L 不锈钢, 5 mL), 盐浴锅, 水冷池, 温度控制系统四部分组成, 其结构如图 1 所示。



1—反应器; 2—热传感器; 3—盐浴锅; 4—电热炉; 5—水冷池; 6—温度控制系统。

图 1 批式超临界水解反应系统

1.3 实验方法

向反应器中加入烘干后的玉米秸秆粉 40 mg、去离子水 2.5 mL 封紧后, 置入已加热到设定温度 (380~400 °C) 的高温盐浴池中, 投入到盐浴池中的 KNO₃ 和 NaNO₃ 的质量比为 1:1。每次置入 2 个反应器作为平行样研究, 对反应器进行水平振动以促进物料混匀和传热, 达到设定反应时间(15 s~35 s)后, 将反应器迅速从盐浴池中取出并置于水冷池以终止反应。反应时间定义为反应器在盐浴池中的停留时间。待反应器充分冷却后从水冷池中取出, 将反应产物过 0.45 μm 的滤膜, 并抽取 20 μL 液态产物, 用高效液相色谱(岛津 101A 型 HPLC, Shodex Sugar KS-801)进行定性定量分析。分析条件采用柱温 50 °C、柱压 3.0 MPa、流量 1.0 mL/min。滤膜截留的残渣干燥脱水后称重。

标准物质分析包括纤维五糖、纤维四糖、纤维三糖、纤维二糖、葡萄糖、果糖、甘油醛、赤藓糖、1,6-脱水葡萄糖、1,3-二羟基丙酮和 5 羟甲基-2-糠醛等, 通过与相同条件下标准物质浓度与峰面积关系标准曲线进行玉米秸秆水解产物定性定量分析。

根据 HPLC 检测结果, 分析各类产物的转化率, 主要包括:

1) 可检测转化率, 即在 HPLC 检测中出峰的所有的水解分解产物(目标产物+副产物), 占原料浓度的百分比之和。

2) 低聚糖转化率, 纤维素水解生成的低聚糖(纤维二糖、纤维三糖、纤维四糖、纤维五糖)占原料浓度的百分比之和。

3) 可发酵糖转化率, 纤维素水解生成的葡萄糖、果糖、木糖占原料浓度的百分比之和。

4) 玉米秸秆总液化比率(T), 玉米秸秆溶解在水中的总浓度占原料浓度的百分比。

$$T = (m_s - m_r) / m_s.$$

其中: m_s 为玉米秸秆干基质量, m_r 为残渣质量。

2 结果与分析

2.1 超临界反应条件对可检测转化率的影响

玉米秸秆水解试验研究显示, 当温度低于 380 °C、反应时间小于 20 s 时, 液体产物中有大量未反应的秸秆碎渣; 当反应温度高于 380 °C、反应时间为 20 s 时, 剩余秸秆残渣减少; 而将反应时间延长为 60 s 时, 液体产物中出现红褐色不溶物。这说明秸秆在较短的反应时间内难以充分溶解并水解, 而过高的温度和延长反应时间则导致水解产物继续生成不溶于水的物质。

从图 2 可以看出, 在各个反应温度条件下可检测转化率均呈先上升后下降的趋势, 如在 384 °C、反应时间为 18 s 时, 可检测转化率仅为 2.5%。

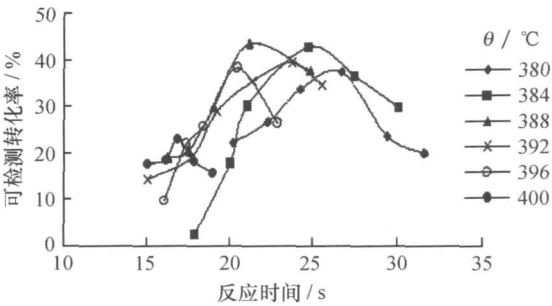


图 2 不同温度下可检测转化率随反应时间变化

这是因为反应开始时, 玉米秸秆中的纤维素被木质素包裹, 纤维素与水接触面积很小, 导致其水解速率极低。当水进入超临界状态时, 木质素的包裹作用和纤维素的结晶性结构被打破, 玉米秸秆中的纤维素水解速率迅速增大, 并在反应时间为 24 s 时, 达到最大可检测转化率, 随着赤藓糖、糠醛等副

产物分解成不可检测的产物,可检测转化率逐渐降低。根据这一反应过程,可将纤维素在超临界水中的反应大致分为两个阶段:纤维素活化阶段(纤维素反应速率极低的阶段)与纤维素快反应阶段(纤维素被活化后到低聚糖转化率达到最大值的阶段)。且温度越高,活化纤维素所需的时间减少;但在快反应阶段,副反应的速率也很大,甚至降低可检测转化率;如将反应温度提高到 400 ℃ 时,可检测转化率最大值不到 30%。在本试验反应体系中,固液比 40 mg/ 2.5 mL 的玉米秸秆在 388 ℃ 的超临界水中,反应 21 s 时,可获得最大可检测转化率,为 43.6%。

2.2 超临界反应条件对玉米秸秆总液化比率的影响

玉米秸秆总液化比率可表征木质素、半纤维素、纤维素在超临界水中的总体水解转化情况。

从图 3 可以看出,随着反应时间的延长,秸秆总液化比率逐渐升高,由于秸秆中含有不溶于水的无机物,另外木质素、纤维素、半纤维素的水解产物可能发生脱水聚合反应,生成不溶物,导致在所检测的温度范围内(380 ℃~ 400 ℃),玉米秸秆,未完全液化而是逐步稳定在 90% 左右,且反应温度越高达到玉米秸秆总液化比率最大值所需时间越短,但其最大值呈降低趋势,如玉米秸秆在 380 ℃、反应 32 s,其总液化比率最大值为 90%;在 396 ℃、反应 23 s,玉米秸秆总液化比率最大值为 86%。这主要是因为反应温度越高木质素、纤维素、半纤维素反应速率加快,总液化比率达到最大值的时间缩短;当温度过高时不溶产物产量增加,导致玉米秸秆总液化比率最大值降低。

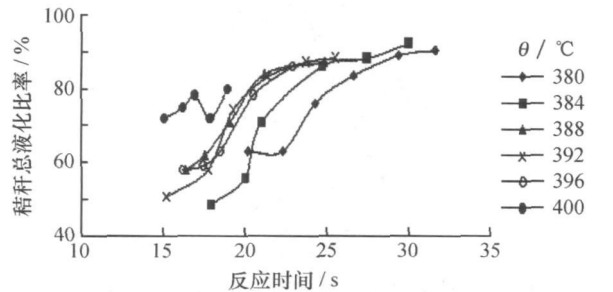


图 3 不同温度下玉米秸秆总液化比率随反应时间变化

2.3 超临界反应条件对低聚糖转化率的影响

在亚临界条件下,纤维素水解的终产物中几乎无低聚糖检出,而主要是糠醛等葡萄糖的分解产物。而本研究在超临界条件下,通过控制适当的温度、时

间,获得较高的低聚糖转化率,这是由于超临界条件下水的性质发生突变,纤维素溶解和水解的速率大于低聚糖分解的速率,使低聚糖能在较短的时间内发生积累。

从图 4 可以看出,在一定温度条件下,低聚糖随反应时间的延长逐渐增大,达到某一最大值后迅速降低,且温度越高达到最大值所需的时间越短,如在 384 ℃ 时、反应 25 s,低聚糖转化率最大值为 22.1%;当温度为 396 ℃ 时,反应 20 s 即可达到低聚糖转化率的最大值 20.7%。这主要是因为温度越高,纤维素水解和转化为低聚糖的反应速率越大。但温度过高会导致低聚糖剧烈水解,不利于操作控制;另外温度过高,生成的不溶产物会对纤维素形成包裹,阻碍纤维素水解为低聚糖,不利于低聚糖的积累。在本研究中,当反应温度高于 400 ℃ 时,水解产物中几乎无低聚糖检出证明了这一机理分析的合理性。因此,采用高于并接近于临界点的反应温度和相对较短的反应时间有利于低聚糖的积累。研究结果表明,固液比为 40 mg/ 2.5 mL 的玉米秸秆在 388 ℃ 超临界水中反应 21 s 时,可获得最大低聚糖转化率 24.1%。

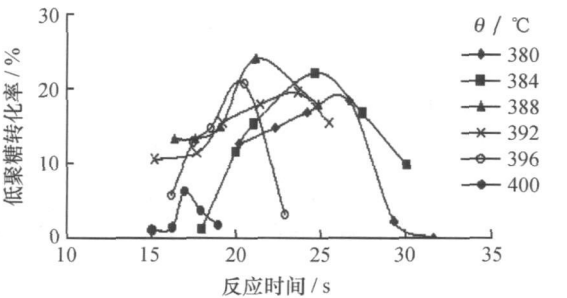


图 4 不同温度下低聚糖转化率随反应时间变化

2.4 超临界反应条件对可发酵糖转化率的影响

在各反应温度条件下,随反应时间的延长可发酵糖转化率先增大后减少。这是因为反应开始时,低聚糖的产量较低,其水解为葡萄糖的量也较少,可发酵糖转化率较低,随着低聚糖转化率的升高,低聚糖水解转化为葡萄糖的量也增大,低聚糖转化率达到最大值后,可发酵糖转化率随着低聚糖的耗尽也逐渐降低。从图 5 可以看出玉米秸秆超临界预处理与水解,可发酵糖转化率的最大值不超过 3.5%,进一步说明通过反应条件优化,可控制超临界反应向深度氧化的方向进行,从而减少低聚糖损失,实现了超临界亚临界组合工艺的第一步目标。

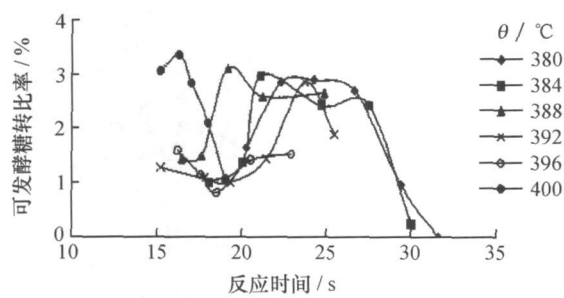


图5 不同温度下可发酵糖转化率随反应时间变化曲线

从理论上讲, 半纤维素分解能生成可发酵糖之一的木糖。但本研究中玉米秸秆超临界预处理水解反应产物中, 无木糖检出。原因是半纤维素在 200 °C 左右即开始分解, 在超临界水中分解更为迅速, 从而导致木糖大量损失。因此, 后续的研究中需要考虑半纤维素的转化和利用。

3 结 论

1) 超临界水具有溶剂化能力强、电离程度大等特殊的物化性质, 使玉米秸秆充分水解转化, 其总液化比率最大值约为 90%, 但温度过高会导致不溶产物的产量增加。

2) 温度和时间是影响水解产物转化率的关键参数, 在当前实验条件下, 在 388 °C 的超临界水中反应 21 s 是玉米秸秆超临界预处理的最佳条件, 可获得最大低聚糖转化率(24. 1%) 和最大可检测转化率(43. 6%), 但过高的温度会加速副产物和不溶产物的生成, 不利于提高目标产物的转化率。

3) 通过反应条件优化, 可控制超临界反应向深度氧化的方向进行, 从而减少低聚糖损失, 实现了较高的转化率, 为后续的超临界亚临界组合工艺研究奠定了坚实基础。

参考文献 (References)

[1] 赵岩, 王洪涛, 陆文静, 等. 秸秆超(亚) 临界预处理与水解技术[J]. 化学进展, 2007, 19(11): 1832– 1838.

ZHAO Yan, WANG Hongtao, LU Wenjin, et al. Supercritical/subcritical technology for pretreatment and hydrolyzation of stalks [J]. *Progress Chemistry*, 2007, 19(11): 1832– 1838. (in Chinese)

[2] Ehara K, Saka S. Decomposition behavior of cellulose in supercritical water, subcritical water, and their combined treatments [J]. *Journal of Wood Science*, 2005, 51(2): 148– 153.

[3] Xu F, Sun R, Fowler P, et al. Characteristics of degraded cellulose obtained from steam-exploded wheat straw [J]. *Carbohydrate Research*, 2005, 340(1): 97– 106.

[4] Kaur P. Enzymic hydrolysis of rice straw by crude cellulase from *Trichoderma reesei* [J]. *Bioresource Technology*, 1998, 66(3): 267– 269.

[5] ZHAO Yan, LU Wenjing, WANG Hongtao. Combined supercritical and subcritical process for cellulose hydrolysis to fermentable hexoses [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(5): 1565– 1570.

[6] Garrote G, Domínguez H, Parajó J C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials [J]. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 1999, 57(3): 191– 202.

[7] Sasaki M. Cellulose hydrolysis in subcritical and supercritical water [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 1998, 13: 261– 268.

[8] Sasaki M, Fang Z, Fukushima Y, et al. Dissolution and hydrolysis of cellulose in sub and supercritical water [J]. *Industry Engineer Chemistry Research*, 2000, 39(8): 2833– 2890.

[9] Bonn G, Concín R, Bobleter O. Hydrothermolysis a new process for the utilization of Biomass [J]. *Wood Science Technology*, 1983, 17: 195– 202.

[10] Jin F M, Zhou Z Y, Enomoto H, et al. Conversion mechanism of cellulosic biomass to lactic acid in subcritical water and acid-base catalytic effect of subcritical water [J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(2): 126– 127.

[11] Ehara K, Saka S. A comparative study on chemical conversion of cellulose between the batch-type and flow-type systems in supercritical water [J]. *Cellulose*, 2002, 9: 301– 311.

[12] 赵岩, 李冬, 陆文静, 等. 纤维素超临界预处理与水解研究 [J]. 化学学报, 2008, 66(20): 2295– 2301.

ZHAO Yan, LI Dong, LU Wenjing, et al. Supercritical pretreatment and hydrolyzation of cellulose [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, 66(20): 2295– 2301. (in Chinese)