

农业废弃物水热糖化的实验研究

凌 芳, 孔令照, 李光明, 贺文智, 王 华

(同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘 要:在亚临界水的状态下对稻壳和麦麸进行水热糖化实验,考察了反应温度、反应时间、加入水的体积以及氧化剂、醋酸、乙醇、碳酸钠等对还原糖产率的影响。结果表明,稻壳和麦麸的还原糖产率随着温度、时间、水的体积的变化都存在一个先增加后减少的趋势;还原糖产率随 H_2O_2 和 Na_2CO_3 浓度的升高而下降;乙醇的增加有利于还原糖产率的提高,在乙醇的浓度为 70% 时还原糖产率达到最高,稻壳为 47.5%,麦麸为 63%;而醋酸对还原糖产率的影响比较小。

关键词:农业废弃物;稻壳;麦麸;水热反应;还原糖

中图分类号: X712 文献标识码: A 文章编号: 1672-2043(2008)01-0375-05

Saccharification of Agricultural Wastes Under Hydrothermal Reaction Conditions

LING Fang, KONG Ling-zhao, LI Guang-ming, HE Wen-zhi, WANG Hua

(State Key Lab of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: The saccharification of rice hull and wheat bran under the conditions of sub-critical water was carried out in batch reactors with the reaction temperature 250~374 °C, reaction time 0.5~5 min and water volume 2~5 mL. The effect of reaction temperature, time, water volume, oxidant, acetic acid, ethanol, and sodium carbonate on the yield (Y%) of reducing sugar were investigated. The results indicated that the yield of reducing sugar all increased at first and then declined with the increasing temperature, time and water volume. At 300 °C~350 °C, 4 min, and water volume of 4 mL, the yield of reducing glucose reached the maximum, respectively. Hydrogen peroxide and sodium carbonate could accelerate the degradation of reducing sugar and the yield of reducing sugar decreased with increasing hydrogen peroxide and sodium carbonate, while adding ethanol could increase the yield of reducing sugar which increased with increasing concentration of ethanol. When the concentration of ethanol was 70%, the yield of reducing sugar reached the maximum, being 47.5% and 63% for the rice hull and the wheat bran respectively. Furthermore, the yield of reducing sugar varied little when adding acetic acid, which showed that the influence of acetic acid was relatively weak.

Keywords: agricultural wastes; rice hull; wheat bran; hydrothermal reaction; reducing sugar

我国的农业废弃物资源十分丰富,近年来对于这种清洁的可再生能源的利用和研究引起了广泛的关注^[1-4]。农业废弃物主要成分为纤维素、半纤维素和木质素,可占到干重的 70%。其中纤维素含量较高,且比半纤维素难降解。传统的酸水解和酶醇解的工业复杂,经济投入较大,时间长,水解不完全,采用大量的酸碱还给后续处理带来了很大的不便,另外高效发酵酶的选择也是限制其工业化应用的原因。研究发现,

在纤维性有机废物降解过程中,水热条件下能够实现纤维素的破坏、水解和资源化回收的统一,通过控制和优化反应条件,实现高附加值的有机化合物的生成,为农业废弃物水热资源化的实现提供了新的思路^[5-8]。

纤维素是由 β -D-吡喃葡萄糖基通过 1,4-糖苷键连接而成的线状高分子化合物,其水解产物主要为糖、糠醛类和有机酸^[9,10]。其中生成的糖类主要有纤维素六糖、五糖、直至纤维二糖等寡糖和单糖 D-葡萄糖,这些糖都含有可反应的羰基,容易被较弱的氧化剂氧化为羧酸,统称为还原糖。实验以稻壳和麦麸为原料,在水热条件下,考察了反应温度、反应时间、加

收稿日期: 2007-02-01

作者简介:凌 芳(1981—),女,浙江嘉兴人,硕士研究生,主要从事水热条件下生物质资源化的研究。

E-mail: lingfang1234@163.com

入水的体积以及氧化剂、醋酸、乙醇、碳酸钠等对还原糖产率的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料及方法

实验以稻壳和麦麸为原料,粉碎过筛后,取 0.07 g 粒径为 120~180 目的反应物与水、作用剂加入体积为 6 mL 的 SUS316 不锈钢反应管中,密封,水平放入已经设定温度的盐浴中,反应完后立即取出冷却,产物经过滤后,液相进行还原糖的测定。

1.2 分析方法^[1]

实验采用碘量法测定还原糖。HCl、NaOH、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 I_2 、 K_2CrO_7 、 H_2SO_4 、KI、淀粉皆为分析纯试剂。

分析原理:氢氧化钠能与单质碘生成次碘酸钠(NaIO),还原糖能定量地被次碘酸钠(NaIO)氧化成酸。在酸性条件下,未与还原糖反应的次碘酸钠可转变成碘(I_2)析出,因此采用淀粉做指示剂,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2 ,便可计算出还原性糖的含量。因为还原糖的种类包括纤维素六糖、五糖、直至纤维二糖等寡糖和单糖 D-葡萄糖,这些糖都含有可反应的羰基,容易被较弱的氧化剂氧化为羧酸,统称为还原糖。所以在以葡萄糖为标准求还原糖的产率时,用系数 $\eta=0.9$ 修正所得的数据^[1]。公式如下:

$$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\% = (2\text{C}_{\text{I}_2}\text{V}_{\text{I}_2} - \text{C}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}\text{V}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}) \times \text{M}_{\text{glucose}} \times \text{V} / \text{m} \times \eta \times 100\%$$

式中:V 为反应过滤后得到的滤液体积(mL);m 为反应原料质量,取 0.07 g; η 为修正系数,取 0.9。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对还原糖产率的影响

在加入水体积为 3.5 mL,反应时间为 2 min 的条件下,改变温度从 250~374 °C,考察温度对还原糖产率的影响,如图 1 所示。从图 1 可知,随着温度上升,稻壳的还原糖产率逐渐增加,350 °C 后还原糖产率开始有所减少。麦麸在 250~300 °C 还原糖产率逐渐增加,在 300 °C 时还原糖产率最高,而当温度超过 300 °C 时还原糖产率开始降低。这主要是由于 250~300 °C 时,水热反应主要发生的是半纤维素、苯乙醇等可提出物的降解,麦麸的半纤维素含量几乎是稻壳的 2 倍,麦麸的还原糖产率会明显高于稻壳。此时还原性糖水解速率相对较低,所以还原糖的产率逐渐增加,当温度超过 300 °C,还原性糖热解速率加快,同时这个阶段半纤维素的降解趋于完全,主要是纤维素的降

解,由于麦麸纤维素含量较低,麦麸的纤维素分解产生的还原糖没有还原糖进一步降解的快,产率反而开始下降。而稻壳的纤维素含量比麦麸高很多,所以稻壳还原糖产率还会继续有所上升,到 350 °C 时,还原糖热解速率开始超过生成速率,净产率开始逐渐下降。麦麸和稻壳分别在 300 °C 和 350 °C 后,反应后的液相有机物和固相残渣都变少,残渣中有结焦积碳现象,同时反应后气味大大增加,说明较高的温度有利于生物质的油化和气化,而不利于还原糖的积累。

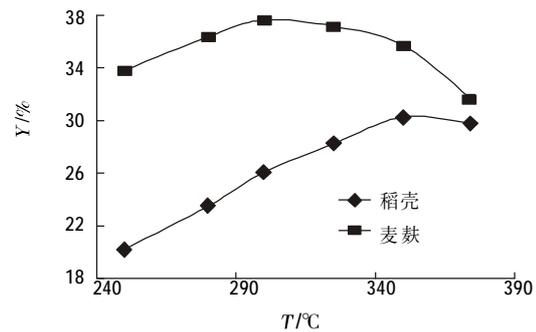


图 1 温度对还原糖产率的影响

Figure 1 Effect of temperature on the yield of reducing sugar

2.2 反应时间对还原糖产率的影响

在加入水体积为 3.5 mL,反应温度为 300 °C,考察反应时间对还原糖产率的影响,结果如图 2 所示。从图中可以发现随着反应时间的增加,麦麸还原糖产率先迅速增长,后逐渐减缓,当反应时间超过 3 min 时,还原糖的产率开始下降。而在前 3 min 内,随着反应时间的增长,稻壳的还原糖产率基本恒定,3 min 后才开始增长,过了 4 min 后又开始下降。这主要是因为,对于半纤维素较高的麦麸而言,当反应时间较短时,半纤维素水解速率较大,半纤维素被水解成各种单糖,还原糖的生成速率大于其水解速率,所以还原糖产率增加。随着时间的增加,半纤维素的量大大降低,其纤维素含量不高,水解速率有限,还原糖的增长趋缓,当反应时间超过 3 min 后,还原糖水解速率超过生成速率,还原糖产率开始逐渐降低。而观察稻壳的还原糖变化曲线可以发现,在 1~3 min 期间,还原糖的产率基本不变,在这一阶段,稻壳缓慢水解,这可能是由于稻壳的木质素和纤维素远远高于半纤维素,木质素和纤维素将半纤维素包埋在里面,这样的空间结构阻碍了水解反应的进行。而随着反应时间的增加,纤维素、木质素水解增多,形成空穴,半纤维素的水解速率大大加快,还原糖的产生量出现一个上升

期,随着反应时间的继续增加,纤维素、半纤维素等基本被反应完全,而还原糖继续水解造成还原糖的净产率开始下降。即随着反应时间的增加,还原糖分解速率大于还原糖的生成速率,这一点和不少文献的研究结果是一致的^[12-14]。

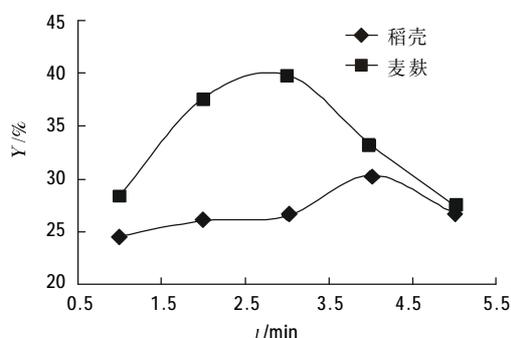


图2 反应时间对还原糖产率的影响

Figure 2 Effect of reaction time on the yield of reducing sugar

2.3 加入水的体积对还原糖产率的影响

在反应温度为 300 °C,反应时间为 2 min 的条件下,改变水体积从 2~5 mL,考察水的体积对还原糖产率的影响结果见图 3 所示。从图中可知,随着加入水体积的增加,麦麸和稻壳的还原性糖产率逐步增加,在 4 mL 时达到最大,之后随着水体积的增加还原糖产率微量下降。这是由于原料的质量、反应的温度和反应管的体积是恒定的,所以增加水的体积一方面使原料浓度降低,但另一方面增加了反应管内压力,促使原料的水解速率加快。水体积较小时,原料和液体的接触反应不够充分,且压力也比较低,还原糖的生成量也就比较低。当水量逐渐增加时,原料能更充分地分散开和液体接触,压力也升高,有利于生物质的水解产糖,但是当水量超过 4 mL 以后,压力继续升高,还原糖的水解速率也开始大大加快,同时原料在液体中的质量分数也变得过低,所以还原糖净产率不再增加,而出现了微量下降趋势。

2.4 氧化剂对还原糖产率的影响

在反应温度为 300 °C,加入水体积 3.5 mL,反应时间为 2 min 的条件下, H_2O_2 投加量由 0% 增加到 100% 时,还原糖产率的变化如图 4 所示。这里所指的 100% 是指将原料中的 C 和 H 完全氧化成为 CO_2 和 H_2O 所需的 H_2O_2 的量。由图 4 可知,随着氧化剂投加量的增加,稻壳和麦麸的还原糖产率先是迅速下降,然后缓慢的下降。出现上述的原因主要是 H_2O_2 的加入为反应提供了 $\cdot OH$ 自由基, $\cdot OH$ 自由基不仅加快

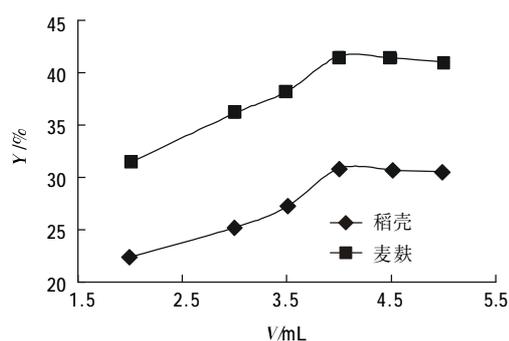


图3 水的体积对还原糖产率的影响

Figure 3 Effect of water volume on the yield of reducing sugar

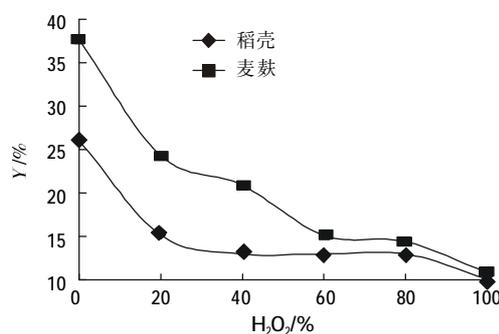


图4 氧化剂对还原糖产率的影响

Figure 4 Effect of oxidant on the reducing sugar

了原料的水解,还大大促进了中间产物向小分子的转化以及气化速率的提高。刚开始时,自由基浓度较低, H_2O_2 的增加对还原糖水解速率增加较大。当 H_2O_2 浓度增大到一定程度时, $\cdot OH$ 自由基的增加对还原糖水解速率的增加开始减缓,所以曲线由陡直变为平缓。从以上的曲线还可以看到中间还原糖有一个平台期。平台期可能是其中抗氧化能力较强,较难分解的结晶团聚的纤维素和木质素的缓慢降解造成的。由于稻壳半纤维素较麦麸低,而纤维素和木质素较麦麸高,所以它的平台期出现的相对较早,持续相对较长。在高浓度氧化剂下,这些团聚和结晶的纤维素和木质素都较快的水解,所以当氧化剂超过这个浓度时,还原糖下降趋势又开始变得明显。

2.5 醋酸对还原糖产率的影响

在反应温度为 300 °C,水体积 3.5 mL,反应时间 2 min 的情况下,将醋酸比例逐渐增加,考察醋酸对还原糖产率的影响,结果见图 5。随着醋酸浓度增加,还原糖产率有少许上升,然后又出现回落,之后基本没有什么大的改变。酸的加入可使生物质水解速率加快,一般的强质子酸下,小分子产物会增加,还原糖的产率会下降。可能是酸的存在阻碍了糖苷键的断裂,

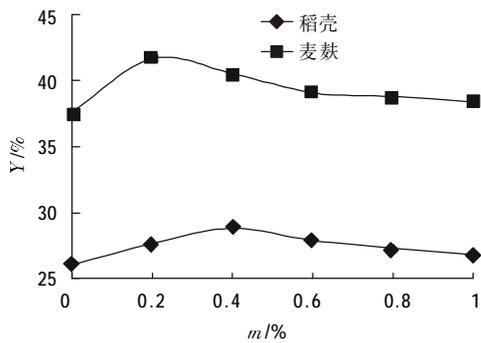


图 5 醋酸对还原糖产率的影响

Figure 5 Effect of acetic acid on the yield of reducing sugar

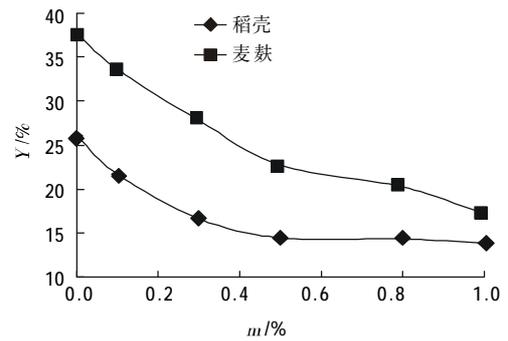
催化纤维素单体内部键的断裂,从而提高小分子化合物的质量分数;或者酸性条件催化了葡聚糖分子的脱水反应,使其在裂解过程中充当了中间产物以及残留在物料中的微量酸以催化脱水 and 交联反应的方式对还原糖生成也会起到抑制作用^[15,16]。但对于有机弱酸醋酸来说,它能促进纤维素类的水解,也会促进还原糖类的水解,所以液相产物总量增加,但对于还原糖来说,它的产率取决于纤维素水解和还原糖水解的竞争。醋酸浓度较低时,前者稍大于后者,所以还原糖有所上升。醋酸浓度稍高一点时,还原糖浓度有所上升,它的水解速率开始超过纤维素类水解,所以还原糖产率开始回落。但当醋酸浓度再增大时,会使小分子有机酸的总浓度增加,即还原糖水解产物增加,这会促使还原糖的正向水解反应变慢,这也就是后来出现还原糖很缓慢下降趋势的原因。但总体来讲,醋酸在本次实验所用浓度范围中对还原糖产率的影响比较小。

2.6 Na_2CO_3 对还原糖产率的影响

在反应温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$,水体积 3.5 mL ,反应时间 2 min 的情况下,将 Na_2CO_3 的质量百分比由 0% 逐渐增到 1% ,考察 Na_2CO_3 对还原糖产率的影响,结果见图 6。由图 6 可看出,随 Na_2CO_3 浓度的增加,还原糖产率呈下降趋势,这主要是因为碱的存在可大大提高纤维素类物质的水解速率,可使小分子物质的生成大大加快。研究表明,碱性条件增强能增加小分子有机酸的生成^[17-18]。碱对还原糖类物质的水解速率大大超过纤维素类物质的水解速率,所以还原糖的产率会大大降低。同时碱还会水解木质素,破坏生物质的基本骨架,所以反应后的固体残渣量较少且显得非常松散。

2.7 乙醇对还原糖产率的影响

在反应温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$,水体积 3.5 mL ,反应时间

图 6 Na_2CO_3 对还原糖产率的影响Figure 6 Effect of Na_2CO_3 on the yield of reducing sugar

2 min 的情况下,将乙醇对水的体积百分比由 0% 逐渐增到 100% ,分析还原糖的产率变化。结果如图 7 所示,随着乙醇对水的比例上升,还原糖产率呈上升趋势,在 70% 时达到最高,之后又呈现下降趋势。这是因为乙醇的加入增加了原料在液体中的溶解度,反应时生物质原料可更充分和液体融合接触,促进了原料水解反应更加完全,所以还原糖产率大大增加。另外水的存在可以在高温高压下表现较大的离子积,表现一定的酸和碱的性质,故乙醇中同时含有一定量的水,不仅可以促进生物质原料的水解,还可以起到有机溶剂和催化的作用^[9]。所以当乙醇比例接近 100% 时,产率反而有所下降。

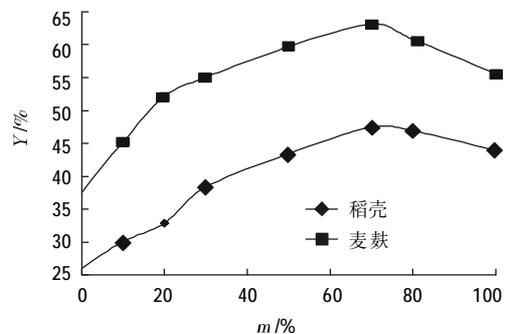


图 7 乙醇对还原糖产率的影响

Figure 7 Effect of ethanol on the yield of reducing sugar

3 结论

实验结果表明,反应温度、反应时间、加入水的体积以及氧化剂、醋酸、乙醇和碳酸钠的变化均对还原糖的产率产生较大影响。反应温度在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $350\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间在 4 min ,水的体积在 4 mL 时,麦麸和稻壳的还原糖产率分别达到各自的最大值。氧化剂 H_2O_2 和 Na_2CO_3 浓度的增加,会使还原糖产率减少。醋酸在本次实验所采用的浓度范围下对还原糖产率的影响比较

小。乙醇的增加有利于还原糖产率的提高,乙醇浓度为70%时还原糖产率达到最高,此时稻壳和麦麸的还原糖产率分别达到47.5%和63%。

参考文献:

- [1] 李盛贤,贾树彪,顾立文.利用纤维素原料生产燃料酒精的研究进展[J].酿酒,2005,32(2):13-16.
- [2] Metzger J O. Production of liquid hydrocarbons from biomass [J]. *Angew Chem. Int. Ed.*,2006,45:696-698.
- [3] 任天瑞,沈斌,李永红.纤维素的均相化学反应[J].化学进展,2004,16(6):948-953.
- [4] Jesus D P, Boukis N, Kraushaar-Czarnetzki B, et al. Gasification of corn and clover grass in supercritical water[J].*Fuel*, 2006,85:1032-1038.
- [5] Toshiaki H, Seiichi I, Seiji U. Effect of woody biomass components on air steam gasification[J].*Biomass and Bioenergy*,2005,28:69-76.
- [6] Chen G, Andries J, Spliethof H. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production [J]. *Energy Conversion Management*, 2003,44:2289-2296.
- [7] Calzavara Y, Jousot-Dubien C, Boissonnet G, et al. Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production [J]. *Energy Conversion and Management*, 2005,46:615-631.
- [8] Jin F M, Zhou Z Y, Takehiko M. Controlling hydrothermal reaction pathways to improve acetic acid production from carbohydrate biomass[J]. *Environmental Science and Technology*, 2005,39:1893-1902.
- [9] 吕秀阳,迫田章义,铃木基之.纤维素在近邻界水中的分解动力学和产物分布[J].*化工学报*,2001,52(6):556-559.
- [10] 田心健,王川.半纤维素水解产物的分离研究[J].*四川轻化工学院学报*,2001,14(2):63-65.
- [11] 张继泉,孙玉英,关凤梅,等.玉米秸秆稀硫酸预处理条件的初步研究[J].*纤维素科学与技术*,2002,10(2):32-36.
- [12] Laser M, Schulman D, Allen S G, et al. A comparison of liquid hot water and steam pretreatment of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol [J]. *Bio-resource Technology*,2002,81:33-44.
- [13] Kim J S, Lee Y Y, Torget R W. Cellulose hydrolysis under extremely low sulfuric acid and high temperature conditions[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2001,(91-93):331-340.
- [14] 庄新妹,王树荣,安宏.纤维素低浓度酸水解制取液体燃料的试验研究[J].*浙江大学学报(工业版)*,2006,40(6):997-1001.
- [15] Essigm G, Richard G N. Mechanisms of formation of the major volatile products from the pyrolysis of cellulose [A]. *Cellulose and Wood Chemistry and Technology*, New York: Wiley, 1989.
- [16] 王树荣,廖艳芬,刘倩.酸洗预处理对纤维素热裂解的影响研究[J].*燃料化学学报*,2006,34(2):179-183.
- [17] Lourdes C, David V. Formation of organic acids during the hydrolysis and oxidation of several wastes in sub- and supercritical water[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2002,41:6503-6509.
- [18] Selhan K, Thallada B, Akinori M, et al. Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005,108:127-137.
- [19] 刘孝碧,曲敬序,李栋.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*,2006,22(5):130-133.