

酸性阳离子交换树脂催化降解木质纤维素制备可还原糖

王景芸^{1,2},袁玉国²,付霓虹²,周明东²,臧树良^{1,2}

1. 中国石油大学(华东)化学工程学院,青岛 266580
2. 辽宁石油化工大学矿业工程学院,抚顺 113001

摘要 为研究木质纤维素中不同组分的降解规律,以自制强酸性阳离子交换树脂为催化剂,对秸秆、蒸汽爆破预处理秸秆和微晶纤维素(MCC)进行降解处理研究。考查了催化剂用量、反应温度、反应时间等对秸秆降解反应的影响,比较了纤维素和半纤维素降解效果。研究表明,在微波加热条件下,以离子液体[Amim]Cl为溶剂时,当催化剂与木质纤维素质量比为1:1、反应温度为140~160℃、反应时间为20~40 min时,总还原糖收率最高可达92%且半纤维素较纤维素易于降解,在140℃反应30 min,木糖收率最高为47.3%,在160℃反应40 min,葡萄糖收率最高可达45.8%。比较木屑、蒸汽爆破预处理的木屑和微晶纤维素催化降解情况,结果表明,酸性阳离子交换树脂对它们均具有有效的催化效果,其中微晶纤维素降解效果最好。

关键词 阳离子交换树脂;木质纤维素;可还原糖;葡萄糖;木糖

中图分类号 TQ353.2

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.24.004

Degradation of lignocellulose for preparing reducing sugar catalyzed by acidic cation exchange resin

WANG Jingyun^{1,2}, YUAN Yuguo², FU Nihong², ZHOU Mingdong², ZANG Shuliang^{1,2}

1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China
2. School of Mining Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China

Abstract In order to learn the degradation pattern of different components of lignocellulose, we used self-made acidic cation exchange resins to catalyze the hydrolysis of straw, straw pretreated with steam-explosion and microcrystalline cellulose in this study. The effects of catalyst dosage, reaction temperature and time on the degradation of straw were studied in detail, and the results of cellulose and hemicellulose hydrolysis were compared. The results indicated that using resin as the catalyst and ionic liquid [Amim]Cl as the solvent, the straw can be converted with the highest TRS yield of 92% under the conditions of $m_{\text{lignocellulose}}:m_{\text{cat}}=1$, and reaction temperature between 140 and 160℃ under microwave-assisted heating for 20-40 min. Hemicellulose is more susceptible to degradation compared with cellulose. The xylose yield was 47.3% when the reaction was heated at 140℃ for 30 min and the glucose yield was 45.8% when the reaction was heated at 160℃ for 40 min. The degradations of different lignocellulose were investigated. The results indicated that the acidic cation exchange resin is an efficient catalyst for the degradation of lignocellulose and the result of microcrystalline cellulose degradation is the best.

Keywords cation exchange resin; lignocellulose; reducing sugar; glucose; xylose

收稿日期:2015-03-05;修回日期:2015-09-06

基金项目:国家科技支撑计划项目(2012BAF03B02)

作者简介:王景芸,博士研究生,研究方向为生物质转化,电子信箱:wangjingyun0713@163.com;臧树良(通信作者),教授,研究方向为生物质转化,电子信箱:slzang@lnu.edu.cn

引用格式:王景芸,袁玉国,付霓虹,等.酸性阳离子交换树脂催化降解木质纤维素制备可还原糖[J].科技导报,2015,33(24):23-27.

随着气候变暖、污染等环境问题的不断加重和化石能源日益枯竭,人们把注意力逐渐转向可替代能源的开发和利用。生物质是世界上储量最丰富的资源之一,利用富含木质纤维素的稻草、秸秆、木材等农林废弃物生产能源材料或化学品是近年来的研究热点^[1-4]。

木质纤维素是指可以再生的碳水化合物,由纤维素、半纤维素和木质素3种主要成分组成,主要有农业废料、木材及木材废料。木质纤维素是地球上最丰富的可再生资源之一,是一种能像煤、石油和天然气那样进行物质性生产形成庞大产业的可再生能源,经降解后可转化为多种平台化合物和生物燃料。木质纤维素的降解方法有很多,其中较为成熟的有酸降解法和酶降解法^[5]。研究发现,这些方法均存在一些缺点。如酸降解对设备有强腐蚀性,且产生的酸性废水对环境的危害较大^[6];酶催化虽然可以在比较温和的条件下进行,但成本较高^[7]。相对液体酸和生物酶催化剂,固体酸催化剂有较为显著的优越性。酸性阳离子交换树脂是一类重要的固体酸催化剂,具有催化剂易于分离、环境友好等优点。已有报道将其应用在纤维素降解过程中,并取得较好的效果。如NKC-9型、Amberlyst-15等具有强酸性的磺酸树脂可有效地催化果糖和葡萄糖转化为5-羟甲基糠醛(5-HMF)^[8-11],也可直接用于催化纤维素的降解转化^[9,12]。Rinaldi等^[12]以Amberlyst-15型阳离子交换树脂为催化剂,在离子液体[Camim]Cl中降解微晶纤维素和木屑,在100℃反应5 h,可还原糖收率(TRS)分别约为28%和22%,单糖和二糖收率不及5%;赵宗保等^[13]以NKC-9型阳离子交换树脂为催化剂,以离子液体[Camim]Cl为溶剂,在微波条件下降解微晶纤维素,TRS和葡萄糖收率最高分别为38.4%和26.9%。将酸性阳离子交换树脂应用于生物质的降解催化领域,已逐渐成为广大研究者共同关注的研究热点。但将酸性阳离子交换树脂用于催化木质纤维素降解,考查其对纤维素、半纤维素降解催化效果的报道却很少。目前对木屑、秸秆等木质纤维素进行降解时,多采用分步降解的方式,可先通过蒸汽爆破等方法处理容易降解的半纤维素,然后再对纤维素进行降解。采用该方法降解木质纤维素,产物组成简单,但蒸汽爆破预处理过程能量消耗较大。如果能够了解木质纤维素中各组分的降解规律,就可以通过控制反应条件实现不同组分的选择性降解。本文以自制大孔强酸性阳离子交换树脂为催化剂,利用微波辅助加热促进反应进行,在离子液体中对不同组成的木质纤维素的降解反应行为进行研究,系统考查反应条件对纤维素、半纤维素降解的影响,比较半纤维素和纤维素降解结果,讨论不同组分降解规律。

1 实验部分

1.1 实验材料

仪器:DF-1型磁力搅拌器(江苏省金坛市荣华仪器制造有限公司);FA2104N型电子天平(上海天平厂);SP-752PC型紫外可见分光光度仪(上海光谱仪器有限公司);NOVA-2S

型单模微波合成仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司);Agilent 1100系列高效液相色谱仪(安捷伦科技有限公司)。

试剂:1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐([Amim]Cl)(中国科学院兰州化学物理研究所);3,5-二硝基水杨酸(DNS)、重苯酚、酒石酸钾钠、葡萄糖(国药集团化学试剂有限公司,分析纯);氢氧化钠、无水亚硫酸钠(天津瑞金特化学品有限公司,分析纯)。

本实验所用秸秆是抚顺地区玉米秸秆粉碎制成,按照文献方法^[14]利用ANKOM型纤维素分析仪测定其组成,其主要组成为:纤维素39.66%,半纤维素24.79%,木质素23.43%,其他12.12%;蒸汽爆破秸秆组成:纤维素57.34%,半纤维素1.05%,木质素32.15%,其他9.46%。实验使用的纤维素、秸秆以及蒸爆的秸秆需要放置在90℃的烘箱中至少24 h,确保除去原料中的水分。酸性阳离子交换树脂的合成按照文献方法合成^[15,16]。

1.2 木质纤维素降解反应

取0.1 g原料加入到2 g离子液体[Amim]Cl中,在单模微波合成仪中于100℃加热10 min,再加入催化剂和适量水,在单模微波合成仪中进行降解反应。反应结束后,向反应液中加水稀释、过滤,滤液采用DNS法进行总还原糖收率(TRS)分析^[17];析出的固体充分洗涤、干燥后称重,测定转化率。

$$\text{转化率}(\%) = \frac{\text{加入的原料质量} - \text{反应后残余质量}}{\text{加入的原料质量} \times (X_A + X_B)} \times 100\%$$

$$\text{总还原糖收率}(\%) = \frac{c \cdot V \times 0.9}{\text{加入的原料质量} \times (X_A + X_B)} \times 100\%$$

式中, X_A 、 X_B 分别为木质纤维素中纤维素和半纤维素含量,%; c 为测得的还原糖质量浓度,g/L; V 为稀释后溶液的体积,L。

降解液通过配备紫外检测器的液相色谱(HPLC)进行分析。实验所用色谱柱型号为Bio-Rad Aminex HPX-87H Ion exclusion(300 mm×7.8 mm),控制柱温为65℃,以5 mmol/L的H₂SO₄溶液为流动相,控制流速为0.6 mL/min,每次进样量为20 μL。通过标准曲线计算反应生成的葡萄糖、木糖、5-HMF和甲酸等产物。

2 结果与讨论

液体酸和酶催化木质纤维素降解存在腐蚀设备、污染环境和成本较高等问题,而酸性阳离子交换树脂和分子筛等固体酸催化剂易分离、对环境友好逐渐应用于木质纤维素降解。但常见磺酸型阳离子交换树脂Amberlyst-15、NKC-9、D001、C100E等热稳定性较差,不适合在较高温度下催化纤维素降解反应,纤维素降解效果较差^[12,13]。本文以自制磺酸型阳离子交换树脂为催化剂对木质纤维素进行降解,考查催化剂用量、反应时间、温度等条件对降解反应的影响。

2.1 催化剂用量对降解反应的影响

以大孔强酸性阳离子交换树脂为催化剂,考查催化剂用量对秸秆降解效果的影响(表1)。结果表明,TRS、葡萄糖及木糖的收率均随催化剂用量的增加而增加。当质量比小于1

时,转化率、TRS、葡萄糖和木糖收率均明显降低,这是由于催化剂用量较少时,树脂所提供的表面积和酸性活性中心较少,不能使木质纤维素充分降解。因此在该条件下至少需要等量的树脂催化剂才能保证纤维素的有效转化。当催化剂与纤维素质量比大于1而继续增加催化剂用量时,TRS、葡萄糖及木糖的收率增加趋势不明显。综合考虑木质纤维素降解效果和反应成本,催化剂与纤维素质量比应为1。

表1 催化剂用量对纤维素降解效果的影响

Table 1 Effect of catalyst dosage on cellulose hydrolysis

$m_{\text{cat}}:m_{\text{lignocellulose}}$	转化率/%	TRS/%	葡萄糖收率/%	木糖收率/%
1.5	78.9	65.9	11.9	48.1
1.2	76.3	65.2	12.1	47.8
1	75.5	62.0	11.4	47.3
0.8	65.4	44.9	10.3	35.6
0.4	52.2	26.1	8.2	21.7
0.2	30.7	15.8	6.5	13.2
0.1	25.9	15.4	4.2	8.0

注:反应条件为秸秆0.1 g, [Amim]Cl 离子液体 2 g, 水 70 μL , 降解温度 140 $^{\circ}\text{C}$, 反应时间 30 min; $m_{\text{cat}}:m_{\text{lignocellulose}}$ 为催化剂与纤维素的质量比。

2.2 反应温度对降解效果的影响

以阳离子交换树脂为催化剂,考查秸秆在不同温度下的降解效果,结果见表2。由表2可以看出,反应温度较低时,木质纤维素降解效率较差。这是由于温度较低时,离子液体反应体系黏度较大,传质速率较小,木质纤维素聚合物分子不易进入树脂孔道,不利于反应进行。当反应温度达到 140 $^{\circ}\text{C}$ 时,转化率、TRS 和木糖收率均达到较高值,反应温度为 140 $^{\circ}\text{C}$ 时,木糖收率最高,为 47.3%;而当温度升至 160 $^{\circ}\text{C}$ 时,葡萄糖收率最高,为 43.9%。半纤维素最佳降解温度低于纤维素,这是由于木质纤维素中半纤维素聚合度较低,比纤维素更容易降解转化。温度升高至 170 $^{\circ}\text{C}$ 时,TRS、葡萄糖和木糖收率均开始下降,而 5-HMF 和糠醛收率开始增加,这是因为温度过高,木质纤维素副反应程度增加,生成的糖继续发生聚合、脱水等反应,甚至出现碳化现象。液相分析数据表明,反应温

度在 140 $^{\circ}\text{C}$ 时,可检测到产率约为 1% 的 5-HMF 和糠醛,而当温度提高至 170 $^{\circ}\text{C}$ 时,5-HMF 和糠醛收率分别增至 12.4% 和 8.22%,该现象进一步说明了糖在较高温度时发生了脱水现象。在 160 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行重复实验,结果表明,3 组实验结果接近,数据重复性和精密度较好。

表2 反应温度对纤维素降解效果的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on cellulose hydrolysis

反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	转化率/%	TRS/%	葡萄糖收率/%	木糖/%	5-HMF/%	糠醛/%
120	8.2	31.3	2.9	7.3	0	0
130	21.2	54.2	5.4	23.1	1.04	0.86
140	94.7	79.1	11.4	47.3	1.85	1.17
150	95.6	90.2	35.8	38.2	4.63	4.73
160(1)	96.1	91.6	42.7	24.8	4.54	5.15
160(2)	97.0	92.1	44.6	26.1	4.75	5.29
160(3)	97.5	92.0	43.9	25.3	4.87	5.22
170	93.6	79.2	29.1	16.8	12.4	8.22

注:反应条件为秸秆 0.1 g, 树脂 0.1 g, [Amim]Cl 离子液体 2 g, 水 70 μL , 反应时间 30 min。

2.3 反应时间对纤维素降解效果的影响

上述研究表明,秸秆降解的合适温度在 140~160 $^{\circ}\text{C}$,因此取 0.1 g 秸秆置于 2.0 g 离子液体 [Amim]Cl 中,加入 0.1 g 催化剂,分别在 140、150 和 160 $^{\circ}\text{C}$ 进一步考查反应时间对秸秆降解效果的影响,结果见图 1。研究表明,在不同温度条件下反应 30 min, TRS 均达到最高值,在 160 $^{\circ}\text{C}$ 时 TRS 最高为 90%;在反应初始阶段,木糖和葡萄糖收率均随着反应时间的延长而增大,达到最大值后开始下降,在 140 $^{\circ}\text{C}$ 反应 30 min 时,木糖收率最高,为 47.3%,而此时纤维素降解程度较小,葡萄糖收率仅为 11.4%,进一步说明了半纤维素比纤维素易于降解,所需降解时间较短;而随着反应的进行,纤维素降解程度增大,葡萄糖收率提高,当在 160 $^{\circ}\text{C}$ 反应 40 min 时,葡萄糖收率最高,达到 45.8%,而此时木糖在很大程度上继续发生了脱水转化反应,生成了糠醛等副产物,收率仅为 15.8%。

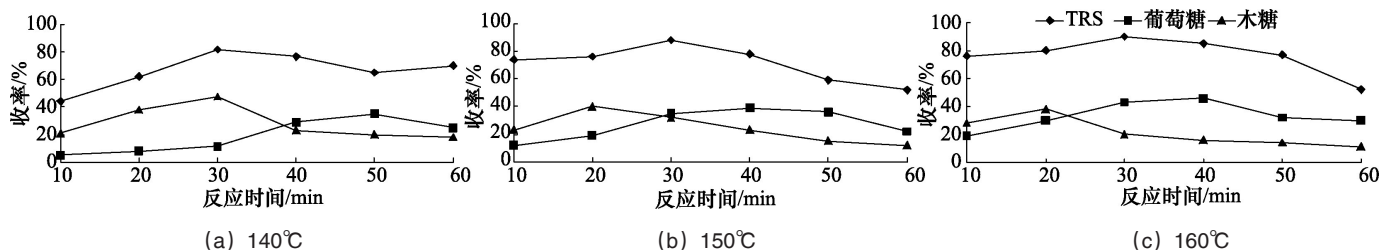


图1 不同温度条件下反应时间对秸秆降解效果的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on cellulose hydrolysis at different temperature

由以上分析可以看出,酸性阳离子交换树脂对木质纤维素中的纤维素和半纤维素组分均具有较好的降解效果,但半纤维素降解反应相对容易进行,在较低温度下(140℃)即可获得较高的木糖收率,而纤维素降解难度较大,所需降解温度较高(160℃)。因此,可采用酸性阳离子交换树脂为催化剂,对木质纤维素采取先低温、后高温的处理方法,实现半纤维素和纤维素的分步降解。

2.4 阳离子交换树脂对不同木质纤维素的降解

根据上述研究结果,以0.1 g 阳离子交换树脂为催化剂,在离子液体[Amim]Cl 中于160℃分别对0.1 g 微晶纤维素(MCC,只有纤维素一种组分)、蒸汽爆破预处理的秸秆(只有纤维素和木质素两种组分)和秸秆进行降解,加水70 μL,以葡萄糖收率为考查目标,考查酸性阳离子交换树脂对不同木质纤维素的降解情况,结果如图2所示。实验结果表明,阳离子交换树脂对3种组成不同的木质纤维素均具有较好的催化活性,其中MCC降解效果最好,反应20 min时葡萄糖收率即可达到最高值70.1%,蒸爆秸秆和秸秆均在反应40 min时葡萄糖收率达到最高,分别为58.5%和42.6%。一方面由于微晶纤维素是从木质纤维素中提取得到,在预处理过程中聚合程度下降,使纤维素易于降解,蒸汽爆破预处理对纤维素稳定性也产生一定的影响,使纤维素的易于降解。另一方面由于半纤维素和木质素的存在使纤维素聚合物结构更加致密,不利于纤维素降解。

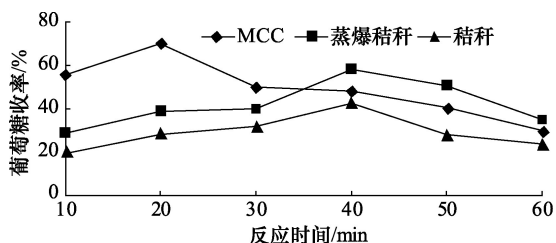


图2 阳离子交换树脂对不同木质纤维素的降解

Fig. 2 Hydrolysis of different lignocellulose catalyzed by acidic cation exchange resin

2.5 催化剂的重复使用效果

催化反应后,将树脂过滤、水洗,然后交替在4%盐酸、5% NaOH 溶液中浸泡4 h,重复3次,烘干后重复使用。以再生的树脂为催化剂,加入70 μL水,在150℃降解秸秆,反应时间为30 min,考查再生催化剂的催化效果(图3)。

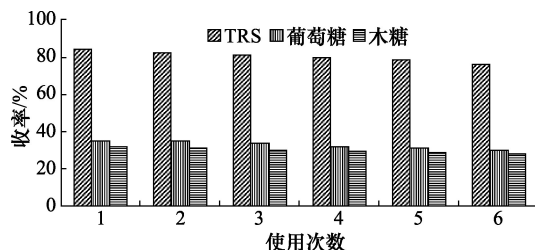


图3 催化剂的重复使用效果

Fig. 3 Reuse of catalyst

由图3可知,催化剂重复使用6次后仍保持一定的催化活性,葡萄糖收率可维持在30%以上,表明催化剂具有较高的稳定性。

3 结论

以强酸性阳离子交换树脂为催化剂,以离子液体[Amim]Cl 为溶剂,在微波辅助加热条件下对不同木质纤维素进行降解,系统研究了催化剂用量、反应温度、反应时间等对木质纤维素降解反应的影响。结果表明,酸性阳离子交换树脂对秸秆、蒸汽爆破预处理的秸秆和微晶纤维素均具有明显的催化效果,与纤维素组分相比,半纤维素更易于降解,能够在较低温度下降解为木糖,而纤维素只有在较高温度下才能被降解;半纤维素和木质素在一定程度上影响纤维素降解。当催化剂与秸秆质量比为1:1、反应温度为140~160℃、反应时间为20~40 min时,总还原糖收率最高可达90%以上,葡萄糖收率最高可达45.8%,木糖收率最高为47.3%,而微晶纤维素在160℃降解30 min,葡萄糖收率高达70.1%。

参考文献(References)

- [1] Collard F, Blin J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 38: 594-608.
- [2] Collinson S R, Thielemans W. The catalytic oxidation of biomass to new materials focusing on starch, cellulose and lignin[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, 254(15/16): 1854-1870.
- [3] Carpita N C. Progress in the biological synthesis of the plant cell wall: New ideas for improving biomass for bioenergy[J]. *Current Opinion in Biotechnology*, 2012, 23(3): 330-337.
- [4] Srirangan K, Akawi L, Moo-Young M C, et al. Towards sustainable production of clean energy carriers from biomass resources[J]. *Applied Energy*, 2012, 100: 172-186.
- [5] Himmel M E, Ding S, Johnson D K, et al. Biomass recalcitrance: Engineering plants and enzymes for biofuels production[J]. *Science*, 2007, 315(5813): 804-807.
- [6] Camacho F, González-Tello P, Jurado E, et al. Microcrystalline-cellulose hydrolysis with concentrated sulphuric acid[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1996, 67(4): 350-356.
- [7] Adsl M G, Singhvi M S, Gaikawai S A, et al. Development of biocatalysts for production of commodity chemicals from lignocellulosic biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(6): 4304-4312.
- [8] Li Y, Liu H, Song C, et al. The dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural efficiently catalyzed by acidic ion-exchange resin in ionic liquid[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 133: 347-353.
- [9] Sampath G, Kannan S. Fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural: Remarkable solvent influence on recyclability of Amberlyst-15 catalyst and regeneration studies[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 37: 41-44.
- [10] 吕秀阳, 彭新文, 卢崇兵, 等. 强酸性树脂催化下六元糖降解反应动力学[J]. *化工学报*, 2009, 60(3): 634-640.
Lü Xiuyang, Peng Xinwen, Lu Congbing, et al. Decomposition kinetics of hexose catalyzed by strong acidic resins[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2009, 60(3): 634-640.

- [11] 杜芳, 漆新华, 徐英钊, 等. 离子液体中树脂催化转化果糖为5-羟甲基糠醛[J]. 高等学校化学学报, 2010, 31(3): 548-552.
Du Fang, Qi Xinhua, Xu Yingzhao, et al. Catalytic conversion of fructose to 5-Hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in ionic liquid [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2010, 31(3): 548-552.
- [12] Rinaldi R, Palkovits R, Schth F. Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(42): 8047-8050.
- [13] Zhang Z, Zhao Z K. Solid acid and microwave-assisted hydrolysis of cellulose in ionic liquids[J]. Carbohydrate Research, 2009, 344(15): 2069-2072.
- [14] 刘文静, 潘葳, 任丽花. FIBERTEC 2010 半自动纤维素分析仪测定饲料中纤维素、半纤维素、木质素的方法研究[J]. 福建农业学报, 2013, 28(7): 722-726.
Liu Wenjing, Pan Wei, Ren Lihua. Study the determination of cellulose, hemicellulose and lignin in feed by FIBERTEC 2010 semi-automatic fiber analyzer[J]. Fujian Journal of Angriculture Science, 2013, 28(7): 722-726.
- [15] 孙富安, 郭一, 张益峰, 等. 氯代苯乙烯-二乙烯基苯强酸性阳离子交换树脂的合成与应用[J]. 化工进展, 2007, 26(2): 242-245.
Sun Fu'an, Cuo Yi, Zhang Yifeng, et al. Sythesis and application of chlorostyrene-DVB strongly acidic cation exchange resin[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26(2): 242-245.
- [16] 王景芸, 刘美菊, 周明东, 等. 酸性阳离子交换树脂催化降解微晶纤维素的研究[J]. 现代化工, 2015, 35(3): 90-94.
Wang Jingyun, Liu Meiju, Zhou Mingdong, et al. Cellulose degradation catalyzed by acidic cation exchange resin[J]. Moden Chemical Industry, 2015, 35(3): 90-94.
- [17] Magdi E G, Zhang Y, Li X, et al. Current status of applications of ionic liquids for cellulose dissolution and modifications: review[J]. International Journal of Engineering Science and Technology, 2012, 4(7): 3556-3571.

(责任编辑 吴晓丽)