

超低浓度马来酸水解玉米芯纤维素

王 琼, 亓 伟, 余 强, 张 宇, 谭雪松, 庄新姝*, 袁振宏

(中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室,
广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 为考察超低浓度马来酸对玉米芯纤维素的水解性能, 该文采用高温液态水预处理和超低马来酸水解相结合的两步法。3,5-二硝基水杨酸 (DNS) 比色法和高效液相色谱法 (HPLC) 分析表明, 第一步预处理 (200℃, 10 min, 4 MPa, 500 r/min, 液固比 20:1 mL/g) 玉米芯可获得 12.24 g/L 还原糖, 半纤维素转化率 91.76%, 损失 3.61% 的纤维素; 其残渣进行第二步酸水解 (质量分数 0.1%, 220℃, 20 min, 4 MPa, 500 r/min, 液固比 20:1 mL/g) 可获得 9.94 g/L 还原糖, 纤维素转化率达 95.17%, 约 1/3 转化为糖。气相色谱-质谱联用 (GC-MS) 分析表明, 第二步水解液中含有多种木质素降解副产物, 如苯酚、苯甲酸等, 带有多种活泼基团, 可能与糖降解物反应, 加快葡萄糖降解正反应的进行。改进反应器, 使得糖降解物和木质素降解物及时排出, 可提升马来酸水解性能, 为马来酸在生物质水解领域的应用提供参考。

关键词: 水解, 纤维素, 降解, 超低马来酸, 玉米芯, 木质素

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.07.037

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2012)-07-0221-07

王 琼, 亓 伟, 余 强, 等. 超低浓度马来酸水解玉米芯纤维素[J]. 农业工程学报, 2012, 28(7): 221-227.

Wang Qiong, Qi Wei, Yu Qiang, et al. Hydrolysis of corn cob by extremely low concentration maleic acid[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(7): 221-227. (in Chinese with English abstract)

0 引 言

玉米芯是玉米加工生产的副产物, 中国每年产玉米芯约 1.1~1.3 亿 t, 尽管由于品种的不同使玉米芯中纤维素和半纤维素的含量存在差异, 但平均质量分数在 75% 左右^[1-2], 因此, 利用玉米芯水解产糖制备乙醇具有很大的工业应用潜力。

纤维素燃料乙醇的一般生产流程为原料预处理—糖化—发酵。糖化一般分为酶水解和酸水解。酸水解是一种有效的产糖方式, 常使用低浓度硫酸、盐酸作为催化剂。稀酸解离出的氢离子与 β -1,4 糖苷键上呋喃糖环间的氧原子结合, 使得糖苷键破坏, 分解出低聚糖和葡萄糖^[3-4]。但糖降解及腐蚀容器问题始终得不到有效解决。为解决这一问题, 引入超低浓度酸水解。超低酸水解以质量分数低于 0.2% 的酸为催化剂, 在 200℃ 以上、加压情况下将生物质水解成单糖和低聚糖^[5], 具有水解效果好、反应器友好等特点^[6-7]。

Mosier 等^[8-10]对低浓度马来酸和硫酸的水解情况进

行比较, 发现马来酸可以水解 95%~99% 的纤维二糖, 最大产糖率为 90%, 硫酸可水解 100% 的纤维二糖, 但只有 80% 的糖产率; 进一步研究发现, 以马来酸为代表的有机酸由于具有双羧酸基, 可以进行模拟纤维素酶的催化水解作用域, 有效催化水解纤维素而保持较少的糖降解量。庄新姝^[4]和笔者^[11]也进行了相关研究, 发现马来酸是一种能高效水解纤维素并减少糖降解的有机酸催化剂。

本文采用的是高温液态水解预处理 (第一步水解) 玉米芯和超低马来酸水解残渣 (第二步水解) 相结合。高温液态水解法是一种常用的预处理方法, 可以去除半纤维素, 部分木质素, 初步破坏纤维密实的物理结构。超低马来酸水解法是一种较为新颖的酸水解法。本文将超低浓度马来酸引入高温水解玉米芯之后, 旨在考察超低马来酸水解生物质纤维素的性能; 通过全面的产物分析考察各种产物, 探讨可能对马来酸水解造成的影响, 进一步完善马来酸应用于生物质水解的条件, 为有机酸高效水解生物质提供依据。

1 材料与方 法

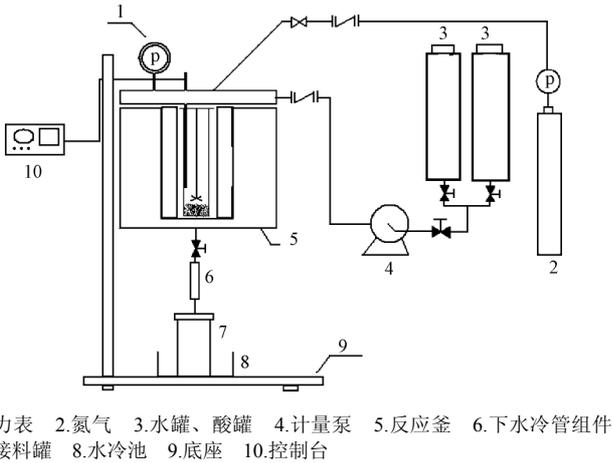
1.1 材料与装置

本研究所用的玉米芯购自山西, 半纤维素、纤维素和木质素的质量分数分别为 39.84%、35.44% 和 13.09% (木质素测定按照 GB/T2677.8-1994, 棕纤维素测定按照 GB/T2677.10-1995, 纤维素测定采用硝酸—乙醇法, 半纤维素含量为棕纤维素含量减去纤维素含量所得)。将玉米芯粉碎筛分至 20~40 目, 清洗烘干备用。马来酸 (顺丁烯二酸), 分析纯。反应装置如图 1 所示。

收稿日期: 2011-04-07 修订日期: 2012-03-09

基金项目: 国家科技支撑计划 (2011BAD22B01); 国家自然科学基金 (51176196); 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室基金 (O907j7)
作者简介: 王 琼 (1982—), 女, 河南洛阳人, 研究助理, 主要从事木质纤维素材料制取燃料乙醇研究。广州 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 510640。Email: wangqiong@ms.giec.ac.cn

※通信作者: 庄新姝 (1970—), 女, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 主要从事生物质制取液体燃料的研究工作。广州 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 510640。Email: zhuangxs@ms.giec.ac.cn



1.压力表 2.氮气 3.水罐、酸罐 4.计量泵 5.反应釜 6.下水冷管组件
7.下接料罐 8.水冷池 9.底座 10.控制台

图1 试验装置图

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

1.2 试验方法

1.2.1 多点取样确定第二步马来酸水解最佳时间

参照徐明忠^[12]的研究,反应釜中进行高温液态水预处理的工况选为温度 200℃、压力 4 MPa、反应时间 10 min、搅拌转速 500 r/min,参照笔者先前研究^[11],超低马来酸水解的工况选为酸质量分数 0.1%、温度 220℃、压力 4 MPa、搅拌转速 500 r/min。

第一步水解(高温液态水解):将 30 g 玉米芯置于反应釜中,倒入 600 mL 蒸馏水使得液固比为 20:1 mL/g,密闭容器通入 1.5 MPa 氮气,开启温控使得一小时内升温至 200℃,4 MPa。此时开启搅拌(500 r/min),计时 10 min 取全部液体样,并打入冷水保护釜内剩余残渣。

第二步水解(超低马来酸水解):将第一步残渣置于反应釜中,倒入蒸馏水,密闭容器通入约 1.5 MPa 氮气,开启温控使得一小时左右升温至 220℃,压力升至 4 MPa 左右。此时由酸罐打入马来酸溶液,使得液固比 20:1 mL/g,酸质量分数 0.1%,开启搅拌(500 r/min),反应开始计时,每隔 5 min 取样,至 40 min。打入冷水保护釜内剩余残渣。多点取样产物进行 3,5-二硝基水杨酸(3,5-Dinitrosalicylic Acid, 简称 DNS)法分析,确定最佳取样点。

1.2.2 第一、二步水解分别进行

按照 1.2.1 所示方法分别进行第一、二步水解,其中第二步水解在最佳工况点结束,取全部液体样,并打入冷水保护釜内残渣,具体流程参照图 2。

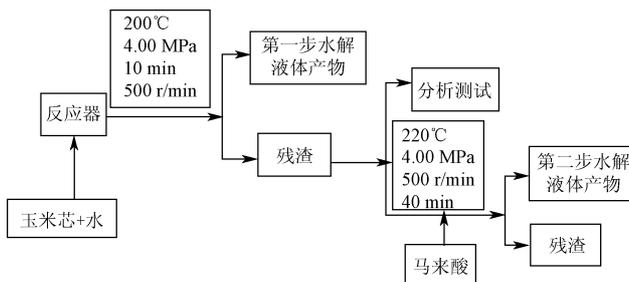


图2 第一、二步水解分别进行的流程图

Fig.2 Schematic diagram of two-step hydrolysis procedure

液体样留待 DNS 法和高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, 简称 HPLC)分析,残渣全部回收后烘干留部分进行 Van Soest 分析(又称范氏分析)和 X 射线衍射(x-ray diffraction, 简称 XRD)分析,剩余进行下一步水解。

1.3 产物分析方法

1.3.1 水解液糖产物分析

还原糖浓度采用 DNS 法分析确定。

还原糖收率按以下公式计算

$$\eta = \frac{\rho(rs) \times V \times 0.9}{M} \times 100\%$$

式中, η 为还原糖收率,%; $\rho(rs)$ 为还原糖质量浓度, g/L; V 为液体的量, L; 0.9 为还原糖向原料换算的比例系数; M 为原料中纤维素和半纤维素的总质量, g。

还原糖转化率按以下公式计算

$$\eta_1 = \frac{\rho(rs) \times V \times 0.9}{M_1} \times 100\%$$

式中, η_1 为还原糖转化率,%; $\rho(rs)$ 为还原糖质量浓度, g/L; V 为液体的量, L; 0.9 为还原糖向原料换算的比例系数; M_1 为转化的纤维素和半纤维素质量, g。

单糖含量:使用 Waters2695 高效液相色谱进行分析,采用 Waters2489UV/Visible Detector 中的示差折光检测器,分析柱为 Shodex Sugar SP0810 柱;流动相为重蒸水,流速为 0.6 mL/min;柱温为 80℃;试样以 0.22 μ m 滤膜过滤,进样量为 10 μ L,运行时间 35 min。葡萄糖质量浓度用外标法确定。

1.3.2 液相副产物分析

其它液体产物成分的测定,采用岛津-QP2010 气相色谱质谱联用仪(Gas Chromatograph-Mass Spectrometer, 简称 GC-MS)进行。选用 DB-5 MS 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m 毛细管柱,MS 检测器,流速为 0.96 mL/min。初始柱温为 50℃,停留 5 min,而后以 10℃/min 升至 260℃,停留 30 min。质谱采用 EI 电离方式,离子源温度 200℃,接口温度 230℃,扫描范围(m/z)为 20~500。

1.3.3 固体残渣分析

原料转化率的计算公式。

$$\eta_2 = \frac{M_1}{M} \times 100\%$$

式中, η_2 为原料转化率,%; M_1 为转化的纤维素和半纤维素质量, g; M 为原料中纤维素和半纤维素的总质量, g。

采用范式分析方法比较原料和第 I、II 步水解残渣的半纤维素、纤维素、木质素含量变化情况^[13-14]。

采用 X 射线衍射来分析生物质原料和残渣的纤维素结晶度(晶区)的变化情况,获知纤维素的水解前后的变化趋势。采用 PANalyticalX 射线衍射仪,测试条件为:反射法, CuK α 靶,电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速率 0.4°/s,扫描范围 5°~100°。

1.4 数据处理方法

采用 Origin 和 Microsoft Excel 处理数据。每个试验

重复 2 次。

2 结果与分析

2.1 玉米芯第二步水解的最佳工况

将玉米芯按照 1.2.1 的方法进行高温液态水解, 得到的残渣烘干后进行超低马来酸水解, 并于 5、10、15、20、25、30、40 min 进行取样获得液相产物, 还原糖质量浓度如图 3 所示。DNS 检测发现 20 min 时还原糖浓度最高, 因此选第二步酸水解的最优取样时间为 20 min。

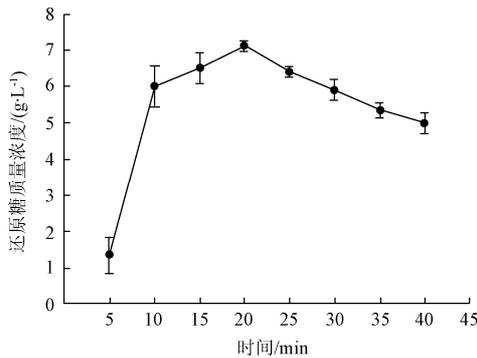


图 3 还原糖质量浓度随时间变化情况

Fig.3 Reducing sugar concentration at different reaction time

2.2 两步水解的糖产量分析

将玉米芯原料分别进行第一、二步水解, 其中第二步水解于 20 min 取样。

由 HPLC 分析得到的单糖分布可知木糖是高温液态水解玉米芯的主要产物, 质量分数约为约占 31%, 其次是葡萄糖和甘露糖, 质量分数分别为 20.3%和 13.9%。

葡萄糖含量较高是一个奇特的现象, 因为半纤维素为杂多糖, 通常是木聚糖占优^[15], 而水解出较多的葡萄糖说明玉米芯半纤维素成分中葡萄糖含量较多, 有文献指出禾木科植物的主要半纤维素结构为聚木糖类^[16], 主要结构的典型分子式一个 β -1,4连接的D吡喃式木糖为主链, 其上连接有L-呋喃式阿拉伯糖和D-吡喃式葡萄糖醛酸。但是葡萄糖醛基或者阿拉伯糖的含量明显少于聚木糖。或者说明水解去掉了部分纤维素, 这需要范式分析来验证。另外一个结论是聚糖含量较多。由于色谱柱无法分离纤维三-五糖, 因此不能获得此3种糖的确切浓度, 但可用总还原糖减去单糖浓度获得。本研究中纤维二-五糖总质量浓度约 4.05 g/L, 占总还原糖的 33%。由于 DNS 方法检测聚糖时结果稍小于真实值^[17], 因此可能本研究中水解液的聚糖含量不止 33%, 而真实的总还原糖质量浓度也应该略大于 12.24 g/L。阿拉伯糖在第二步水解后浓度有所上升, 一方面可能因为阿拉伯糖在第一步水解后以聚糖形式存在, 第二步水解使其进一步降解为单糖, 另外, 余强等^[18]的研究表明, 相比于木糖和葡萄糖, 阿拉伯糖的热稳定性更好, 因此, 第一步水解未排出的阿拉伯单糖继续存在于湿渣中, 而聚糖进一步降解为单糖, 这两个条件使得第二步的糖浓度不降反升。

如表 1 所示, 玉米芯残渣进行第二步水解后, DNS 分析得总还原糖质量浓度为 9.94g/L, HPLC 分析得出葡

萄糖占 20.32%, 聚糖占 60.76%。

表 1 玉米芯第一、二步水解糖产物的主要组成

	总还原糖	葡萄糖	木糖	阿拉伯糖	甘露糖	纤维二糖
第一步水解	12.24	2.49	3.76	0.24	1.70	0.79
第二步水解	9.94	2.02	0.47	0.67	0.73	0.64

第一步水解后半纤维素得到大部分去除, 而玉米芯原料的木质素含量不高, 因此第二步水解转化的玉米芯残渣大部分应为纤维素。

2.3 固体组分分布变化情况

表 2 和表 3 是玉米芯原料、第一步残渣和第二步残渣的范式分析结果。第一步水解后, 半纤维素、纤维素和木质素分别去除了 91.76%、3.61%和 31.08%。美国可再生能源实验室 Stephen 等^[19-20]研究指出木质素的损失主要是在反应过程中一部分木质素会溶解于高温液态水。结果测得还原糖收率为 24.75%, 还原糖转化率为 49.85%, 原料转化率为 49.64%。

本研究结果与徐明忠^[12]进行的稻秆作物高温液态水解情况极为类似。在他的研究报告中, 还原糖质量浓度 8.9g/L, 还原糖转化率 51.85%, 原料转化率达 48.18%。本论文进行了多次玉米芯的高温液态水试验, 和徐明忠的结果对照, 可以得出在高温液态水环境下, 利用本研究的试验工况, 玉米芯和稻秆类生物质的还原糖转化率和原料转化率基本在 50%左右。

表 2 原料、第一步和第二步水解残渣的组分质量分数

Table 2 Component contents of raw material, residues of step one and step two

	NDF	半纤维素	纤维素	木质素	灰分	%
玉米芯原料	9.52	39.85	36.47	13.52	0.44	
第一步水解残渣	1.69	6.74	72.01	19.07	0.5	
第二步水解残渣	1.59	2.62	16.33	78.13	0.98	

注: NDF 为中性洗涤纤维 (Neutral Detergent Fiber) 的简称。

表 3 玉米芯原料的质量与组分变化

Table 3 Changes of quality and components of corn cob from step one to step two

	总质量	NDF	半纤维素	纤维素	木质素	灰分
第一步水解前原料/g	35	4.36	13.95	12.76	4.73	0.15
第一步水解的残渣/g	17.08	0.29	1.15	12.30	3.26	0.09
各组分水解前后转化率/%		93.35	91.76	3.61	31.08	40
第二步水解前原料/g	15.00	0.25	1.01	10.80	2.86	0.07
第二步水解的残渣/g	3.19	0.05	0.08	0.52	2.49	0.03
各组分水解前后转化率/%		80.00	92.08	95.17	12.94	57.14

由表 3, 第一步水解只损失了 0.46 g 纤维素, 因此残渣中纤维素质量分数高达 72.01%, 但是第二步水解的糖产率并不高。结果测得第二步水解的还原糖收率为 22.72%, 还原糖转化率为 23.94%, 原料转化率为 94.92%。分析原因, 一是随着水解深入进行, 木质素所占比例越来越大 (从初始的 19.07%到最后的 78.13%), 而且转化的部分木质素溶解于液体中与水解产生的单糖或者低聚

糖发生聚合反应,影响单糖或者低聚糖产量,原因二是由于实验台限制,水解 20 min 取出液体产物后残渣并不能迅速降温,保护水打入 2 次后温度仍处于 130℃左右,经检测保护水含糖,可见这部分糖是纤维素降温过程中产生的,如果降温及时,这部分糖可避免损失。若将此部分换算为纤维素,则第二步水解的还原糖转化率为 26%,即消耗的纤维素中约 1/3 转化为糖。综上可得,第二步水解转化纤维素的能力强大,但是可能由于溶解木质素对糖降解物的影响,产糖能力并不高,如果能够在水解前去除木质素,将大大提高纤维素产糖效率。

为进一步验证高温液态水和超低马来酸在最佳工况下水解玉米芯的效果,对 2 种残渣进行 XRD 分析。图 4 显示,第一步水解后纤维素的特征峰分辨率高,响应较好,说明第一步水解起到了暴露纤维素的作用,而第二步水解后纤维素特征峰模糊,响应较弱,说明第二步水解剧烈,纤维素基本全部去除,残渣不具备显著的纤维素结构,水解较彻底。

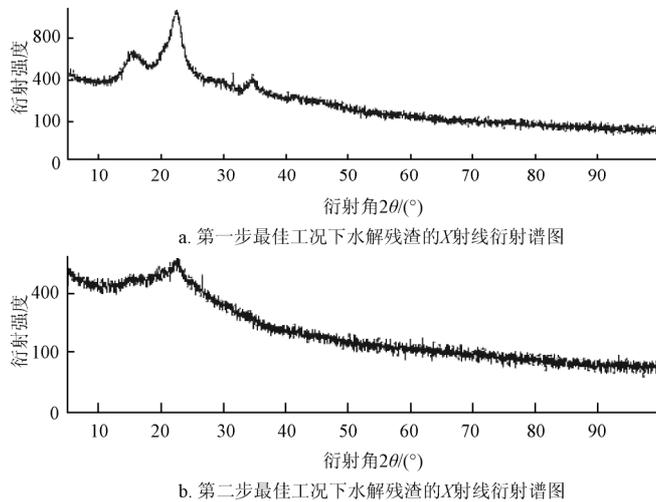


图 4 玉米芯第一、二步最佳工况下水解残渣的 X 射线衍射谱图
Fig.4 XRD spectra of hydrolysis residues of step one (a) and step two (b)

2.4 液相副产物分析

2.4.1 第一步水解液相副产物分析

图 5 为第一、二步水解液副产物的 GC-MS 图谱。经分析发现,第一步水解的副产物主要是酸类、酮类、少量酯类、糠醛、酚类以及硅氧烷类,为半纤维素和木质素的特征降解物。

通常半纤维素高温液态水解过程中,乙酰基水解产生乙酸,木糖降解生成糠醛,木质素降解产生一定的酚类物质^[21]。本试验中,GC-MS 检测到糠醛的相对质量分数为 33.56%,乙酸为 12.13%,而乙酸和醇类的化合生成的乙酸正丁酯及 2-戊醇酸酯为 8.39%和 5.16%,这 4 种副产物占检出物的 59.24%,充分说明半纤维素的糖降解物大部分仍维持自身特性,没有过度与溶解木质素反应。另外第一步水解中木质素的易水解部分溶解于水中,并被 GC-MS 检测出仍为大分子的酚类物质,如 4-乙烯基-2-甲氧基-苯酚,3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛(丁香醛)、

4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚等。

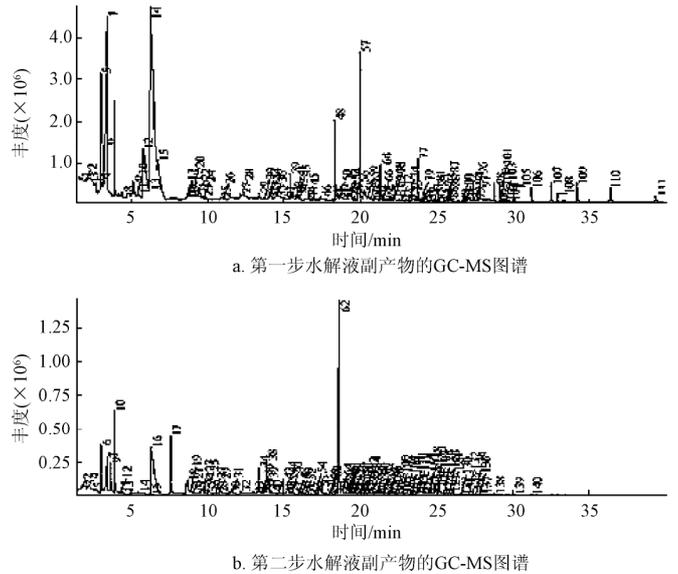


图 5 玉米芯第一、二步水解液副产物的 GC-MS 图谱
Fig.5 GC-MS spectra of liquid byproducts of step one (a) and step two (b)

2.4.2 第二步水解液相副产物分析

分析第二步水解副产物谱图发现,清晰的峰产生在 17 号之前,19~33 号较清晰,62 号为大峰,其后产生了密密麻麻的小峰,并于 32 min 产峰完毕。以上峰对应的产物主要是酸类、酮类、糠醛类、酚类、呋喃类及少量硅氧烷类。预处理后玉米芯的超低酸水解副产物有和滤纸纤维素相同的成分,比如甲酸、乙酸、2,3-丁二酮、2-丁酮、糠醛、5-甲基糠醛和 5-羟甲基糠醛,说明这些单糖降解物的产生和木质素、灰分等的存在无关,是超低马来酸催化纤维素降解的主要副产物。这些成分占检出物的 56.24%,比纯滤纸纤维素水解生成的副产物少(这些成分约占后者检出物的 85.83%)^[11]。这是由于木质素和金属盐的存在,使得玉米芯纤维素水解副产物产生了多种多样的衍生物,一个明显的特点是有较多的苯酚、苯酚衍生物(例如 2-甲氧基苯酚以及呋喃类衍生物)。

糖降解产物含有较多种的酸,除了小分子有机酸,还产生了乙酰丙酸(4-氧代戊酸)、糠酸甲酯(2-呋喃羧酸甲酯)、乳酸(2-羟基丙酸)、戊烯酸等化合物。小分子酸、5-羟甲基糠醛(5-HMF)和糠醛的产生过程不再赘述。乙酰丙酸由 5-羟甲基呋喃得来;而糠醛氧化得到糠酸,糠酸和甲醇酯化得到糠酸甲酯;戊烯酸可能和乙酰丙酸的产生过程有关^[22]。

木质素在高温高压的酸环境中,会解开芳醚键,部分溶解于溶剂中^[14,21]。木质素含有较多的酚类化合物,如对羟基苯酚、愈创木酚(邻甲氧基苯酚)、紫丁香酚等^[23-24]。本研究中 GC-MS 检测到较多的酚类化合物,应该来自木质素。其中苯酚类衍生物主要包括:苯酚、4-乙烷基苯酚、4-乙烷基-2-甲氧基-苯酚、2,6 二甲氧基苯酚(紫丁香醇)、2-甲氧基苯酚、香兰素、苯甲酸、N-甲基苯甲酰胺、3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛、邻苯二甲酸二乙酯。其中,4-

乙烷基-2-甲氧基-苯酚、2,6-二甲氧基苯酚以及 2-甲氧基苯酚可能由木质素降解产生,也可能是玉米芯纤维素糖苷链上的固有成成分^[25];文献[26]报道香兰素可由木质素降解得到,也可能由木质素脱除的酚类制得。

另外,水解液中含有较多种苯并呋喃衍生物,文献^[27]显示苯酚经过复杂的化学过程可以产生 2,3-二氢苯并呋喃,再经过化学修饰可得到一系列苯并呋喃衍生物;这些衍生物也可能是糠醛化合来^[22]。

水解液还检测到了 1,6-脱水- β -D-葡萄糖,可能是葡萄糖降解初期的中间体。另外检测到乳糖、半乳糖二酸和 L-乳酸。其中 D-半乳糖是乳糖的组成成分,主要以半乳糖形式存在植物细胞壁中,半乳糖二酸可能由 D-半乳糖上的醛基和伯醇基氧化得来^[15]。

和高温液态水解类似,第二步水解也得到较多种类的硅氧烷,包括十八甲基环壬硅氧烷、十甲基环五硅氧烷和八甲基环四硅氧烷。

GC-MS 检测到的多种有机合成中间体都需要金属离子的催化,可能玉米芯中含有的金属盐起到了催化作用。检测到的多种酚类、酯类不溶或者微溶于水,因而水解液表面有一层稀薄的油脂,但由于副产物含量较低,水解液依然是水相居多。

3 讨 论

3.1 木质素的水解抑制作用

通过第二步水解的结果可以看出,木质素含量升高对纤维素水解产糖有明显的抑制作用,水解的纤维素只有 1/3 产糖。

木质素是植物原料中与纤维素伴生的主要成分之一,是无定形、粒状质点状态聚集的芳香族化合物,结构复杂,至今知道的基本轮廓为:木质素由苯基丙烷单元通过醚键和碳碳键连接而成的三维空间结构的网状组织,具有甲氧基、羟基、羰基等功能基团,并且结构单元随品种来源不同而存在不同比例的愈创木基、紫丁香基和对羟苯基。木质素在化学上极不稳定,即使较温和条件下也能产生变化^[16,23]。

如果木质素通过酸性环境形成缩合不溶物来抑制纤维素产糖,则不能解释范式分析得到的水解前后纤维素大量减少。但是对比滤纸纤维素在超低马来酸环境中的缓慢降解,可见生物质水解时木质素的确对糖降解的正反应起到了促进作用,很可能是和 5-HMF 及其降解物(如小分子酸)产生反应,从而促进 5-HMF 的后续反应,间接促进了葡萄糖的降解。

综上,推测木质素的抑制作用体现在:一方面,木质素在酸性环境中会产生缩合作用形成不溶的体型结构,从而使得剩余纤维素更加难以渗透,难以水解;另一方面,溶解的部分木质素在高温酸环境中降解充分,产生苯酚、苯甲酸等物质,这些物质的苯环上带有醛基、羰基、羟基等多种功能团,在高温高压的密闭环境,完全可以和葡萄糖的降解物反应,加速葡萄糖降解正反应的进行。

3.2 马来酸利用的更好途径

通过第一步水解玉米芯,其中的半纤维素基本降解,1/2 产糖,其中聚糖约占 33%;通过第二步水解,纤维素基本降解,1/3 产糖,其中聚糖约占 60%。可见,超低马来酸应用的重点是如何提高第二步水解的糖产率,其中,木质素的去除将起到重要作用;另外,采用什么样的反应器很重要,对于间歇式反应器来说,其自身的限制使得糖不能及时排出,从而降解,并且使得降解产物不能及时排出,快速积聚,而渗滤式反应器和收缩床反应器就因为糖降解物能够及时排出,促进水解正反应进行,从而可以高效产糖^[6,28]。

目前将马来酸应用于玉米芯纤维素水解尚有一定难度。如前所述,木质素对马来酸催化纤维素水解的效果产生抑制作用,且在水解过程中,马来酸本身有一定的降解。如果将马来酸制备成固体酸,将大大提高其在水解过程中的稳定性,是今后的研究方向。

4 结 论

1) 玉米芯中半纤维素、纤维素和木质素的质量分数分别是 39.84%、35.44%和 13.09%,极具水解制乙醇的发展潜力。高温液态水预处理(200℃, 10 min, 4 MPa, 500 r/min, 液固比 20:1 mL/g),玉米芯可得到 12.24 g/L 还原糖,其残渣进行超低马来酸水解(质量分数 0.1%, 220℃, 20 min, 4 MPa, 500 r/min, 液固比 20:1 mL/g)可得到 9.94 g/L 还原糖。

2) 高温液态水预处理玉米芯的半纤维素转化率高达 91.76%,损失了 3.61%的纤维素,还原糖转化率为 49.85%;残渣进行超低马来酸水解,纤维素转化率高达 95.17%,但只有约 1/3 转化为糖。

3) 木质素含量越高,对于糖降解的正反应促进作用越明显。这是由于溶解的木质素会产生苯酚、苯甲酸等物质,带有多种活泼基团,和糖降解物反应,加快葡萄糖降解正反应的进行。

4) 玉米芯两步水解的降解产物种类繁多,除了单糖自身的一些特征降解物,还有大量木质素的水解产物。

[参 考 文 献]

- [1] 孙润仓,许凤. 农林生物质组分分离及高值化利用[J]. 生物产业技术, 2008(1): 46-52.
- [2] 吕晓霞,李海燕,黄克瀛. 不同预处理方法对玉米芯成分的影响[J]. 林产化工通讯, 2004, 38(2): 11.
Lü Xiaoxia, Li Haiyan, Huang Keying. Effect of different pretreatment methods on constituents of corn-cob[J]. Journal of Chemical Industry of Forest Products, 2004, 38(2): 11. (in Chinese with English abstract)
- [3] Xiang Q, Lee Y Y, Pettersson P O, et al. Heterogeneous aspects of acid hydrolysis of α -cellulose[J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2003, 107(1/3): 505-514.
- [4] 庄新姝. 生物质超低酸水解制取燃料乙醇的研究[D]. 杭州: 浙江大学机械与能源工程学院, 2005.
Zhuang Xinshu. Biomass Hydrolysis under Extremely Low Acids for Fuel Ethanol Production[D]. Hangzhou: Department

- of Energy Engineering, Zhejiang University, 2005. (in Chinese with English abstract)
- [5] 庄新姝, 王树荣, 袁振宏, 等. 基于高效液相色谱分析的生物质超低酸水解研究[J]. 太阳能学报, 2007, 28(11): 1240—1243.
Zhuang Xinshu, Wang Shurong, Yuan Zhenhong, et al. Research on biomass hydrolysis under extremely low acids by HPLC[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2007, 28(11): 1240—1243. (in Chinese with English abstract)
- [6] Torget R W, Kim J S, Lee Y Y. Fundamental aspects of dilute acid hydrolysis /fractionation kinetics of hardwood carbohydrates I cellulose hydrolysis[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39(8): 2817—2818.
- [7] 王琼, 袁振宏, 庄新姝, 等. 燃料乙醇的应用及木质纤维素乙醇的制备[C]//庄新姝. 第二届全国研究生生物质能研讨会会议论文集. 广州: 中国科学院广州能源研究所, 2007, 18—20.
Wang Qiong, Yuan Zhenhong, Zhuang Xinshu, et al. Fuel-ethanol application and the production of lignocellulosic ethanol[C]//Zhuang Xinshu. Conference Proceedings of the Second Seminar on Biomass Energy Research of Graduate Students in China. Guangzhou: Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Science, 2007, 18—20. (in Chinese with English abstract)
- [8] Mosier N S, Wiker J J, Ladisch M R. Rapid chromatography for evaluating adsorption characteristics of cellulose binding domain mimetics[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2004, 86(7): 757—763.
- [9] Mosier N S, Ladisch C M, Ladisch M R. Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2002, 79(6): 611—617.
- [10] Mosier N S, Sarikaya A, Ladisch C M, et al. Characterization of dicarboxylic acid for cellulose hydrolysis[J]. *Biotechnol Prog*, 2001, 17(3): 474—480.
- [11] 王琼, 庄新姝, 余强, 等. 超低马来酸水解纤维素的实验研究[J]. 太阳能学报, 2011, 32(1): 1—7.
Wang Qiong, Zhuang Xinshu, Yu Qiang, et al. Experimental research on cellulose hydrolysis under extremely low maleic acid[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2011, 32(1): 1—7. (in Chinese with English abstract)
- [12] 徐明忠. 高温液态水预处理木质纤维素类生物质的实验研究[D]. 广州: 中科院广州能源研究所, 2008.
Xu Mingzhong. The Study on hot Liquid Hydrolysis of lignocellulosic Biomass[D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Science, 2008. (in Chinese with English abstract)
- [13] 张丽英. 饲料分析及饲料质量检测技术[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 1995: 66—70.
- [14] 蒋永清. 纤维性物质分析方法的演变[J]. 饲料广角, 1994(6): 32—33.
- [15] 王镜岩, 朱圣庚, 徐长法. 生物化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005: 16—23, 48—49.
- [16] 杨之礼, 蒋听培, 王庆瑞, 等. 纤维素与粘胶纤维上册[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1981: 17—22.
- [17] 姜岷, 姚嘉旻, 陈可泉, 等. 改进 DNS 比色法测定玉米芯水解液的总糖含量[J]. 太阳能学报, 2009, 30(6): 821—823.
Jiang Min, Yao Jiamin, Chen Kequan, et al. Modified 3, 5-Dinitrosalicylic acid method for determination of total sugar of corncob hydrolysate[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2009, 30(6): 821—823. (in Chinese with English abstract)
- [18] 余强, 庄新姝, 袁振宏, 等. 高温液态水中甜高粱渣半纤维素水解及其机理[J]. 化工学报, 2012, 63(2): 600—605.
Yu Qiang, Zhuang Xinshu, Yuan Zhenhong, et al. Hydrolysis of sweet sorghum bagasse hemicellulose with liquid hot water and its mechanism[J]. *CIESC Journal*, 2012, 63(2): 600—605. (in Chinese with English abstract)
- [19] Donohoe B S, Decker S R, Tucker M P, et al. Visualizing lignin coalescence and migration through maize cell walls following thermochemical pretreatment[J]. *Biotechnol. Bioeng*, 2008, 101(5): 913—925.
- [20] Selig M J, Viamajala S, Decker S R, et al. Deposition of lignin droplets produced during dilute acid pretreatment of maize stems retards enzymatic hydrolysis of cellulose[J]. *Biotechnology Progress*, 2007, 23(6): 1333—1339.
- [21] 方祥年, 黄炜, 夏黎明. 半纤维素水解液中抑制物对发酵生产木糖的影响[J]. 浙江大学学报: 工学版, 2005, 39(4): 548—550.
Fang Xiangnian, Hu Wei, Xia Liming. Effects of inhibitors in hemicellulose hydrolysate on xylitol production[J]. *Journal of Zhejiang University: Engineering Science*, 2005, 39(4): 548—550. (in Chinese with English abstract)
- [22] 林鹿, 何北海, 孙润仓, 等. 木质生物质转化高附加值化学品[J]. 化学进展, 2007, 19(7/8): 1207—1213.
Lin Lu, He Beihai, Sun Runcang, et al. High-value chemicals from lignocellulosic biomass[J]. *Progress in Chemistry*, 2007, 19(7/8): 1207—1213. (in Chinese with English abstract)
- [23] 邱卫华, 陈洪章. 木质素的结构、功能及高值化利用[J]. 纤维素科学与技术, 2006, 14(1): 53—57.
Qiu Weihua, Chen Hongzhang. Structure, function and higher value application of lignin[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2006, 14(1): 53—57. (in Chinese with English abstract)
- [24] 邹局春. 核桃壳木素的波谱分析[D]. 昆明: 西南林学院木质科学与工程学院, 2004.
Zou Juchun. The Spectroscopy Analysis of the Lignin From Walnut Shell[D]. Kunming: Southwest Forestry College, 2004. (in Chinese with English abstract)
- [25] 张建新, 何红平, 沈月毛, 等. 小叶黄臭皮中苯丙素苷和降类胡萝卜素苷[J]. 贵州科学, 2005, 23(4): 78—80.
Zhang Jianxin, He Hongping, Shen Yue-mao, et al. Phenyl propanoid and nor-isoprenoid glycosides from *Clausena excavata*[J]. *Guizhou Science*, 2005, 23(4): 78—80. (in Chinese with English abstract)
- [26] 刘大鹏, 陈树森, 曹端林, 等. 香兰素的合成方法进展[J]. 华北工学院学报, 2000, 21(1): 55—57.
Liu Dapeng, Chen Shusen, Cao Duanlin, et al. Advances in vanillin synthesis and its development prospects[J]. *Journal of North China Institute of Technology*, 2000, 21(1): 55—57.

- (in Chinese with English abstract)
- [27] 黄荣清, 吴德宇, 骆传环, 等. 2,3-二氢苯并呋喃的合成分析[J]. 科学技术与工程, 2005, 5(21): 1690—1691.
Huang Rongqing, Wu Deyu, Luo Chuanhuan, et al. The synthetic and qualitative analysis of 2,3-dihydrobenzofuran[J]. Science Technology and Engineering, 2005, 5(21): 1690—1691. (in Chinese with English abstract)
- [28] Mok W S, Antal Jr M J, Varhegyi G. Productive and parasitic pathways in dilute acid-catalyzed hydrolysis of cellulose[J]. Ind Eng Chem Res, 1992, 31(1): 94—100.

Hydrolysis of corn cob by extremely low concentration maleic acid

Wang Qiong, Qi Wei, Yu Qiang, Zhang Yu, Tan Xuesong, Zhuang Xinshu^{*}, Yuan Zhenhong

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of sciences; Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences; The New and Renewable Energy Key Laboratory of Guangdong Province, Guangzhou 510640, China)

Abstract: In order to investigate the hydrolysis characteristics of corn cob, two-step hydrolysis method of hot liquid water (HLW, to hydrolyze most of the hemicellulose and expose the cellulose) and extremely low concentration maleic acid (ELMA, to hydrolyze the cellulose to oligosaccharide and glucose) was approached. DNS and HPLC analyses indicated that there was 12.24 g/L reducing sugar in the hydrolysate of HLW (200°C, 10 min, 4 MPa, 500 r/min, liquid-solid ratio 20:1 mL/g), and 91.76% hemicellulose was dissolved in the water, with 3.61% cellulose loss; There was 9.94 g/L reducing sugar in the hydrolysate of ELMA (0.1%, 220°C, 20 min, 4 MPa, 500 r/min, liquid-solid ratio 20:1 mL/g), and 95.17% cellulose was dissolved, but only about one-third converted to reducing sugar. By means of GC-MS, a large number of hydrolysis products of lignin were found in step two, such as phenol and benzoic acid compounds with active groups which can react with the sugar degradation products, to speed up the degradation of glucose. Some factors affecting the extremely low concentration maleic acid hydrolysis were studied, which can instruct rational better use of maleic acid hydrolysis. The hydrolysis performance of maleic acid can be promoted by improving the reactors to make degenerations of sugar and lignin discharged timely, which can provide a guidance for the application of maleic acid in biomass hydrolysis.

Key words: hydrolysis, cellulose, degradation, extremely low maleic acid, corn cob, lignin