

极低酸水解对稻壳生成乙酰丙酸和纤维结构的影响



CHANG Chun

常春¹, 王铎¹, 魏巍², 姜孝先¹

(1. 郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001; 2. 汉阳大学
工科学院化学工学科, 韩国 首尔 133791)

摘 要: 研究了极低酸水解对稻壳转化乙酰丙酸和纤维结构的影响。以 0.1% 的硫酸为催化剂, 考察了稻壳水解生成乙酰丙酸的规律。结果显示: 适宜的液固比为 32:1 (mL:g), 温度 240 °C, 水解时间 30 min。在此条件下, 原料纤维素和半纤维素的总转化率为 12.81%。采用扫描电镜、X 射线衍射仪和红外光谱对稻壳残渣进行表征, 结果表明经水解后的稻壳结构发生明显变化, 结晶度下降, 纤维素和半纤维素被水解。在此基础上, 提出了极低酸水解稻壳的综合水解模型。

关键词: 乙酰丙酸; 水解; 稻壳

中图分类号: TQ353.424

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2011)03-0023-05

Effects of Extremely-low-concentration Acid Hydrolysis on Levulinic Acid Production from Rice Husk and Characterization of Cellulosic Structure

CHANG Chun¹, WANG Duo¹, WEI Wei², JIANG Xiao-xian¹

(1. School of Chemical Engineering and Energy of Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;
2. Department of Chemical Engineering of Hanyang University, Seoul 133791, Korea)

Abstract: The effects of extremely-low-concentration acid hydrolysis on levulinic acid production from rice husk and cellulosic structure were investigated. Using dilute sulfuric acid with mass concentration 0.1% as catalyst, the levulinic acid production from rice husk was studied. The results show that the optimal ratio of liquid to solid is 32:1 (mL:g), temperature is 240 °C, and hydrolysis time is 30 min. Under these conditions, 12.81% of the total mass conversion yield of cellulose and hemicellulose can be obtained. The cellulosic structure was characterized by methods of scanning electron microscopy, X-rays diffraction and infrared. The results show that through hydrolysis the cellulosic structure was destroyed remarkably. The crystallinity decreased, and cellulose and hemicellulose were also hydrolyzed. On this basis, a comprehensive hydrolysis model of rice husk was proposed finally.

Key words: levulinic acid; hydrolysis; rice husk

以生物炼制的方式生产重要的平台化合物已成为全球研究的热点。乙酰丙酸(LA)作为一种新型绿色的生物质基平台化合物备受关注,它具有良好的反应特性,可广泛用于手性试剂、生物活性材料、聚合物、润滑剂、吸附剂、涂料、电子产品等领域^[1]。LA可由生物质在酸催化下直接加热水解生成。纤维素经水解依次生成己糖、5-羟甲基糠醛,然后经脱羧而成。水解过程中,目前采用的酸催化剂主要有液体无机酸(质量分数>1%)和固体酸两大类。其中,液体无机酸水解原料转化率高,但存在着酸分离困难、腐蚀设备等缺点;而固体酸催化虽然分离简单,但存在原料转化率低,回收次数有限等不足^[2-4]。因此,开发新型的绿色水解工艺已成为当务之急。极低酸(ELA)水解也称超低酸水解,是一种以质量分数小于0.1%的酸进行水解的方法。它具有水解所需酸浓度极低、设备腐蚀小、符合绿色化工等特点^[5]。目前,对极低酸的研究集中在生物质水解制糖领域,而对水解转化LA的研究还未见报道。稻壳是一类

收稿日期:2010-09-17

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划资助(2007BAD66B04)

作者简介:常春(1973-),男,河南郑州人,高级工程师,博士,硕士生导师,主要从事生物质能源化工研究工作;

E-mail: chunchang@zzu.edu.cn。

资源丰富的生物质,利用稻壳来炼制平台化合物具有重要的应用价值。因此,本研究采用稻壳为原料,通过 ELA 水解,考察 LA 生成的规律,并进一步对稻壳的纤维结构进行表征,为探索 ELA 水解生物质稻壳转化 LA 的可行性提供参考。

1 材料与仪器

1.1 原料与装置

原料:稻壳,收集自河南郑州地区,经自然干燥后,密闭贮存备用。稻壳生物质组成为:纤维素 36.10%,半纤维素 28.70%,木质素 20.36%,灰分 15.77%,湿度 4.26%。硫酸 95%~98%,分析纯;所用溶剂均用去离子水配制。

装置:采用自行设计的小型高压反应器,反应器为圆柱形,高 140 mm,外径 65 mm,壁厚 40 mm,总体积 200 mL。反应器最高工作温度 300 °C,最高工作压力 12 MPa,材质为耐酸不锈钢(316 L)。反应器上盖设有压力表,同时内插热电偶(KS-600),外接温度显示仪表。加热装置采用高温盐浴锅,加热温度控制范围为 200~450 °C,温度精度可达 ± 1 °C。

1.2 生物质水解

将未经粉碎的稻壳与质量分数 0.1% 的稀硫酸溶液混匀后装入高压反应器中密闭,密闭好的反应器首先置于 380 °C 高温的盐浴锅中进行快速升温,使反应器内温度升温到预定的反应温度,然后转入具有相同温度的盐浴锅中进行保温,并同时开始计时。反应结束后,将反应器浸入水中降温。反应物经固液分离后,液相在高速离心机(转速 3 000 r/min)中离心分离 10 min,测定上清液产物浓度,固相残渣干燥后进行结构定性表征。

1.3 分析方法

乙酰丙酸的测定采用 FFAP 毛细管柱(30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μ m)气相色谱。分析条件:初始柱温 80 °C,保留时间 2 min,升温速率 15 °C/min,终止温度 210 °C,保留时间 3 min。汽化室温度 240 °C, FID 检测温度 250 °C,进样量 1 μ L。按下式计算原料转化率(y)

$$y = \frac{c \times V}{0.648 \times m} \times 100 \%$$

式中: y —原料转化率,% ; c —乙酰丙酸的质量浓度,g/L; m —稻壳的质量,g; V —反应体系的体积,mL; 0.648—单位质量稻壳中纤维素和半纤维素的质量,g/g。

扫描电镜(SEM)观察:采用荷兰 FEI 公司的 Quanta200 场发射扫描电子显微镜,样品真空干燥后粘台,真空喷金,观察稻壳水解前后微观结构的变化并拍照。

X 射线衍射(XRD)分析:采用荷兰帕纳科公司 x'PertPro X 射线衍射仪,Cu 靶 $K\alpha_1$ 辐射源,石墨单色器,管压 40 kV、管流 40 mA,扫描范围 5~80°,扫描速度 0.83 (°)/s。

红外光谱(FT-IR)分析:采用美国 Nicolet 公司傅里叶变换红外光谱仪 IR300 进行分析,KBr 压片,扫描范围:4000~400 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 水解液固比的影响

液固比能有效地影响纤维素向 LA 的转化,在反应温度 240 °C、反应时间 30 min、酸质量分数 0.1% 的极低酸下,分别选用液固比为 2:1、4:1、8:1、16:1、32:1、48:1(mL:g,下同)进行反应。由图 1 可以看出当液固比为 32:1 时,稻壳转化 LA 的转化率最高,故后续试验均采用液固比 32:1。

2.2 水解温度的影响

生物质在水解过程中,温度是影响水解的重要因素。通常温度越高,水解反应速度越快,所需的酸质量分数也较低。当采用稀酸(>1%)水解时,通常适宜的温度范围为 190~220 °C^[6]。而本研究由于采用了 0.1% 的极低酸,其水解温度将会有所提高。因此,在固定水解时间 30 min 的条件下,首先考察

了200~300 °C 范围对 LA 生成的影响,结果如图 2(a)所示。

从图 2(a)中可以看到,从 200 °C 开始,LA 的质量浓度随温度的升高而增加,240 °C 时达到最大值。240 °C 后,LA 质量浓度呈现下降趋势。这可能是由于:240 °C 之前,提高温度能促进 ELA 水解体系中电子的转移,有利于生物质水解转化为 LA^[7]。而温度超过 240 °C 时,ELA 水解体系的部分 LA 会被降解,最终造成质量浓度的下降。因此,可以选取 240 °C 作为 ELA 水解体系的适宜温度。

2.3 水解时间的影响

纤维素的水解过程不仅需要经历从液相-固相-液相的扩散过程,还与反应温度有密切的关系。随着温度的升高,纤维素水解的速度加快,水解的历程会相应缩短。选取反应温度分别在 200、220 和 240 °C,对 LA 随反应时间变化的规律进行考察,结果如图 2(b)所示。从图中可以看出:在不同的水解温度下,LA 随时间的变化规律非常相似。前期 LA 的质量浓度均随时间的延长而增大,在 30 min 时达到最大。随着水解时间的延长,LA 的质量浓度开始降低,这可能是长时间的高温水解会促进 LA 的分解^[7]。此外,随着温度的提高,LA 生成的速率越快,在相同的水解时间下,240 °C 水解产生的 LA 质量浓度最大,这与前面的结果一致。因此,可以选定 30 min 为 ELA 水解较适宜的时间。在此条件下,原料转化率为 12.81 %。

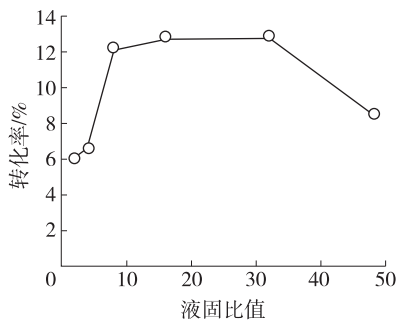


图 1 液固比对原料转化率的影响

Fig.1 Effect of liquid to solid ratio on material conversion rate

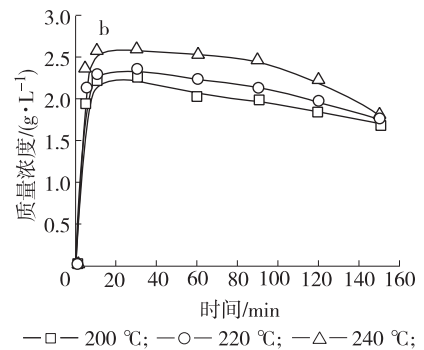
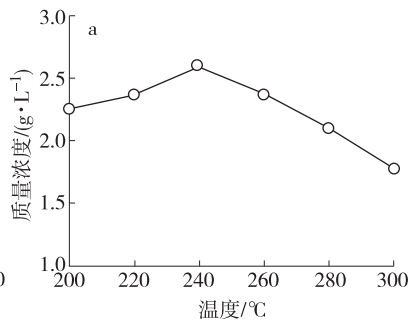
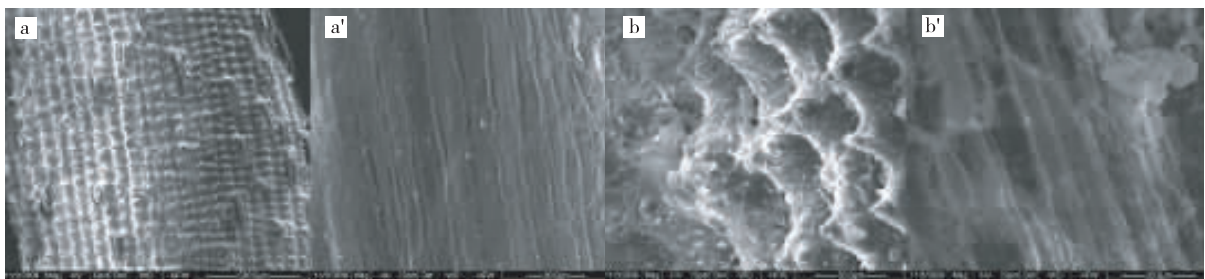


图 2 水解温度 (a) 及水解时间 (b) 对原料转化率的影响

Fig.2 Effects of hydrolysis temperature (a) and hydrolysis time (b) on material conversion rate

2.4 纤维结构分析

2.4.1 SEM 电镜观察 经 ELA 水解后的反应液体成棕黑色,过滤后的固体残渣也为棕黑色。随着水解时间的延长,残渣粒度不断减少,颜色逐渐变黑。图 3 显示了稻壳在 240 °C,30 min 的水解条件下,稻壳内外表面结构的扫描电镜对比照片。



a. 原料外表面 material outer surface; a'. 原料内表面 material inner surface;
b. 水解后外表面 outer surface after hydrolysis; b'. 水解后内表面 inner surface after hydrolysis

图 3 稻壳水解前后的内外表面扫描电镜照片

Fig.3 SEM images of inner and outer surfaces of rice husk before and after hydrolysis

图 3(a)和(a')分别是原始稻壳表面和内部的形貌。从图中可以看出:稻壳外表面致密突起,非常规则,内部纤维结构排列整齐,致密无间隙。经过 240 °C、30 min 的水解处理后,稻壳的内外表面均发

生了明显的改变。如图3(b)和(b')所示,稻壳的表面形貌明显被破坏,表面突起被剥落,且积累了黑色的粉末状小颗粒。进一步对比内部微观结构可以看到:稻壳内部原有的规则纤维排列也被明显破坏,结构变得疏松,间隙明显增大,且水解后有不规则孔洞生成。同时,表面积聚了大量残渣,呈片状和球状。整体观察,稻壳本身的基本框架仍然存在,表明木质素结构依然稳定。

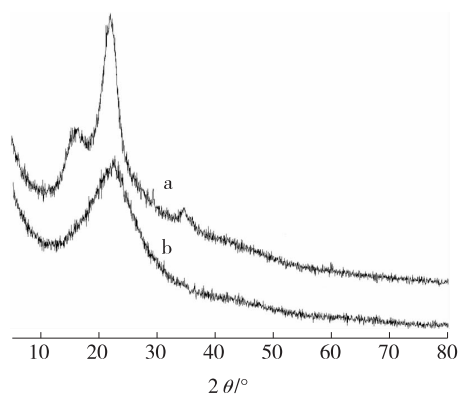
2.4.2 X射线衍射分析 XRD谱图可以较好地描述纤维素的结晶状况。图4为稻壳在ELA水解前后的X射线衍射对比图。

由图4(a)可知,预处理前稻壳的XRD图中,位于 2θ 衍射角 16.4° 、 21.3° 和 34.6° 有3个衍射峰。 $2\theta = 16.4^\circ$ 的衍射峰对应于纤维素晶体中的晶面101, $2\theta = 21.3^\circ$ 代表结晶区强度的002面衍射峰, $2\theta = 34.6^\circ$ 的衍射峰对应晶面004^[8]。经ELA水解后,稻壳的结晶程度大大降低。

图4(b)在 $2\theta = 22.6^\circ$ 处出现一个较低的衍射峰,峰尖也不再非常尖锐。这表明,稻壳经ELA水解后,晶型发生了转变,晶体结构受到破坏,结晶度也大大降低。水解过程中,酸先达到纤维素结构的非结晶区和结晶区表面,随着水解反应的进行,酸会慢慢进入结晶区,使纤维素的晶体结构发生变化。通常,非结晶区较容易水解,而结晶区难以水解。若酸能更多的进入结晶区,加剧破坏纤维素的结晶结构,将有助于LA的生成。

2.4.3 红外光谱分析 利用红外光谱对稻壳水解前后的固相结构变化进行了分析。如图5中谱线a所示,稻壳水解前的红外光谱,其中 3433 cm^{-1} 为羟基化学键O—H的伸缩振动,吸收峰 2923 cm^{-1} 为 CH_3 、 CH_2 的不对称伸缩振动峰, 1739 cm^{-1} 为羰基C=O伸缩振动吸收峰, 1644 、 1515 、 1442 cm^{-1} 处为苯环骨架伸缩振动吸收峰, 1373 cm^{-1} 为甲基C—H伸缩振动吸收峰, 1256 cm^{-1} 为C—O伸缩振动吸收峰, 1075 cm^{-1} 可能为细胞壁碳水化合物或醇中C—O伸缩振动吸收峰, 830 cm^{-1} 为C—H平面弯曲振动吸收峰^[9]。从吸收峰的归属可以判断,稻壳原料的成分主要由木质素、纤维素和半纤维素组成。

图5中谱线b为ELA水解后稻壳残渣的红外谱图,可以看到稻壳水解后的结构发生明显变化。 1373 cm^{-1} 吸收峰消失,表明稻壳中的半纤维素被水解; 1665 、 1601 、 1442 cm^{-1} 峰增强,表明稻壳残渣主要以木质素的结构存在。此外,稻壳经过ELA水解后, 1100 cm^{-1} 的Si—O—Si化学键伸缩振动峰比未水解前有了明显的加强。



a. 水解前 before hydrolysis; b. 水解后 after hydrolysis

图4 稻壳水解前后的XRD谱图

Fig.4 XRD patterns of rice husk before and after hydrolysis

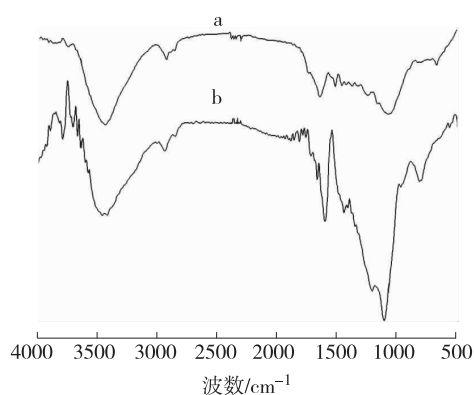


图5 稻壳水解前后的红外光谱图

Fig.5 IR spectra of rice husk before and after hydrolysis

2.5 稻壳ELA水解模型的提出

Xiang等在ELA水解制糖的研究中曾指出,氢键的强度控制着糖从生物质固相到水解体系液相的过程,该过程是一个非均相的过程^[10]。而由糖依次水解形成羟甲基糠醛和LA的反应,是发生在水解体系的液相中。因此,生物质稻壳在ELA水解过程中,存在着固相非均相水解和液相均相水解两个过程。此外,已报道的有关生物质酸水解转化LA的研究表明:LA主要来自于生物质中的纤维素和部分半纤

纤维素,而木质素通常不发生反应^[11]。结合实验结果和前人结论,作者提出了以下 ELA 水解稻壳转化 LA 的综合模型(见图6)。由图6中的模型可以推测:消除非均相水解中的传质影响,能够加快 LA 生成的速度。同时,通过控制适宜的水解条件可以降低 LA 的副反应途径。这些都是提高生物质转化 LA 的有效措施。在此基础上,可以通过进一步对反应动力学的深入研究来优化水解的整个过程。

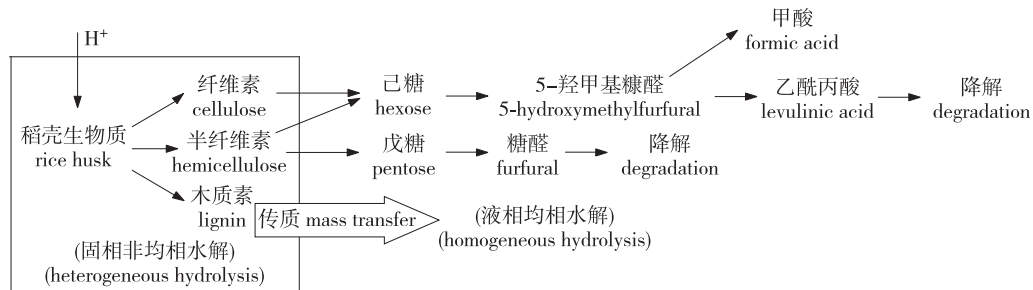


图6 稻壳 ELA 水解生成乙酰丙酸的模型

Fig. 6 Model of the LA production from rice husk under ELA conditions

3 结论

3.1 稻壳可以作为生物质原料经 ELA 水解转化生成 LA。在酸质量分数为 0.1%, 稻壳适宜的液固比、水解温度和时间分别为 32:1 (mL:g)、240 °C 和 30 min, 在此条件下, 原料转化率为 12.81%。

3.2 由 SEM 观察, 水解后稻壳的内外结构发生明显变化, 表面突起部分被剥落, 内部结构变得疏松, 有不规则孔洞生成; 由 XRD 分析, 水解后稻壳的晶体结构受到破坏, 结晶度大大降低; 由 IR 分析, 稻壳中的半纤维素和纤维素被水解, 残渣主要以木质素的结构存在。

3.3 提出了 ELA 水解稻壳的综合模型。由模型推测: 消除非均相水解中的传质影响, 控制适宜的水解条件是提高生物质转化 LA 的有效措施。

参考文献:

- [1] 陈育如, 骆跃军, 李雪梅. 生物质生产乙酰丙酸及其衍生物 5-氨基乙酰丙酸的进展[J]. 林产化学与工业, 2006, 26(3): 113-117.
- [2] CHANG C, CEN P L, MA X J. Levulinic acid production from wheat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2007, 98(7): 1448-1453.
- [3] 于志民, 李相昆, 沈光. 调酸式催化水解稻壳制备乙酰丙酸的研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2009, 26(4): 504-509.
- [4] 余先纯, 孙德林. 固体酸催化水解杉木制备乙酰丙酸的研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2009, 29(5): 119-122.
- [5] 庄新妹, 王树荣, 袁振宏, 等. 速生杨二步超低酸水解液发酵制取燃料乙醇的研究[J]. 林产化学与工业, 2007, 27(4): 61-65.
- [6] FANG Q, MILFORD A H. Experimental studies for levulinic acid production from whole kernel grain sorghum[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 81: 187-192.
- [7] 常春, 马晓建, 岑沛霖. 生物质制备新型平台化合物乙酰丙酸[J]. 太阳能学报, 2007, 28(4): 380-384.
- [8] 李秋瑾, 殷友利, 苏荣欣, 等. 离子液体 [BMIM]Cl 预处理对微晶纤维素酶解的影响[J]. 化学学报, 2009, 67(1): 88-92.
- [9] MARKOVSKA I G, LVUBCHEY L A. A study on the thermal destruction of rice husk in air and nitrogen atmosphere[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, 89(3): 809-814.
- [10] XIANG Q, KIM J S, LEE Y Y. A comprehensive kinetic model for dilute-acid hydrolysis of cellulose[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2003, 106(1/2/3): 337-352.
- [11] 武书彬, 李梦实. 麦草酶解-温和酸解木质素的化学结构特性研究[J]. 林产化学与工业, 2006, 26(1): 104-108.