

试验研究

磺酸负载型碳材料催化水解秸秆木质纤维素的研究

李 杨

(博天环境集团股份有限公司, 北京 100082)

摘要:本研究以稻草秸秆木质纤维素为反应原料,开展了磺酸负载型碳材料在水热条件下催化木质纤维素水解产生还原糖的研究,考察了磺酸负载量对催化水解木质纤维素作用的影响,并分析了在改性碳材料催化条件下,反应温度,反应时间,催化剂用量,纤维球磨预处理等因素对木质纤维素水解过程的影响。研究表明磺酸负载型碳材料,促进其催化水解木质纤维素的性能。在170℃条件下,催化剂投加量为0.2g,反应时间为9h时为木质纤维素水解和还原糖积累的最优条件。同时在纤维素水解前进行48h的球磨预处理能有效提高木质纤维素的水解和利用效率。

关键词:木质纤维素;水解;磺酸型碳材料;还原糖

中图分类号:TQ 116.2 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2014)02-0031-05

SULFONATE CARBON SUPPORTED CATALYST STRAW HYDROLYSIS OF LIGNOCELLULOSE MATERIALS

Li yang

(Poten Environment Group Co., Ltd., Beijing 100082, China)

Abstract: In this study, lignocellulosic rice straw as raw materials, launched a sulfonic acid load type carbon materials under hydrothermal conditions catalyzed hydrolysis of lignocellulosic sugar research, examining the acid catalyzed hydrolysis of the loading effect of lignocellulose Effect and analyzed under conditions of the modified carbon material for a catalyst, reaction temperature, reaction time, catalyst amount, and other factors fiber milling pretreatment hydrolysis of lignocellulose. The results show that the carbon material supported sulfonic acid, which catalyzes the hydrolysis of lignocellulosic facilitate performance. Under the conditions of 170 °C, catalyst dosage of 0.2g, the reaction time is when the optimum conditions 9h lignocellulosic hydrolyzate and sugar accumulation. While the cellulose hydrolysis for 48 hours before milling can improve the pretreatment and hydrolysis of lignocellulosic efficiency.

Keywords: Lignocellulose, Hydrolysis, Sulfonated carbon materials, Reducing sugar

化石燃料的使用向空气中排放大量的二氧化碳等温室气体,加剧了全球暖化的进程^[1]。随着化石燃料的不断使用,全球的化石燃料储量在急剧减少,化石燃料的价格持续飞涨,这不得不让人们开始寻找新的能源来源替代化石燃料^[2]。在新能源

的开发方面,风能、水能、核能、生物质能等方式可以实现能量的转化,但它们不能彻底取代化石燃料。生物质能源作为可再生能源可通过各种化学途径产生出各种能源化工领域所需的化学物质。其中以玉米等粮食作物作为原料的生产乙醇的技术研究较多,但因为存在与人争粮的危机,研究者更倾向于研究通过植物纤维转化乙醇的技术。然而由于在植物纤维原料中,纤维素、半纤维素和木

质素之间常常紧密交联包裹,如图 1 所示,同时纤维素自身的半结晶状态,高聚合度等使得纤维素难以被有效利用。

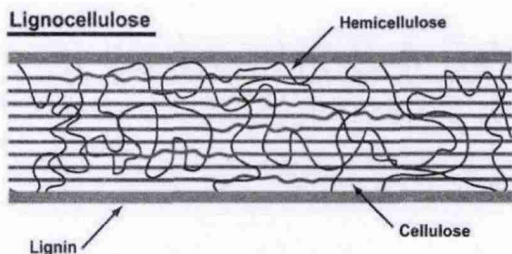


图 1 木质纤维素结构图

因此近年来,研究者通过使用热化学转化,高温水热作用,酶水解,无机酸水解等方式提高木质纤维素的利用价值^[3]。但都存在条件苛刻,能耗较大,产物不具有选择性,成本较高等缺点。相比而言,纤维素在高温水热状态中,在无机酸催化条件下,较短时间内可有效分解得到了一些低聚糖和葡萄糖等水解中间产物,这些产物中的还原糖类物质可通过发酵转化成乙醇燃料等^[4]。但该水解反应过程较难控制,所需产物的选择性较低。另外无机酸具有腐蚀性,对设备的要求较高,因此需要有效控制酸水解的强度。近年来,通过使用非均相催化剂催化水解纤维素成为解决这一问题的一个有效方法。

在纤维素水热状态非均相催化水解领域国内外研究人员近年进行了不同的探索。Tian 等^[5]在水热状态使用了磷钨酸催化水解纤维素制取葡萄糖,该固体酸催化剂溶于水后能与水发生较好的混合,并能与纤维素分子有效地接触,提高了酸催化反应活性。Dhepe 等^[6]使用不同氢型分子筛催化纤维素水解制取糖醇,但此类催化剂不能提供足够的质子与纤维素分子链中糖苷键中的氧原子发生作用,因此催化水解纤维素的反应活性较低。Fukuoka 等利用负载过渡金属镍材料催化纤维素水解制取糖醇。Luo 等^[7]使用 Ru/C 材料催化水解纤维素制取糖醇,发现在高温下,催化剂更易实现对纤维素的有效利用。此外,鉴于上述材料制备的成本及复杂性,有研究者提出了磷酸型碳基材料作为固体酸材料^[8]。Onda 等^[9]利用活性炭作为碳基前驱物,制备出了碳基磷酸固体催化剂,并在水热条件下催化水解纤维素制取葡萄糖,同时使用了 Amberlyst 和 Nafion 两种具有高密度磷酸基团的离子交换树脂作为参照,结果表明 AC-SO₃H 具有

最好的纤维素水解率和葡萄糖产率。本研究提出了使用稻草秸秆木质纤维素原料作为碳基母体并进行磺化处理,研究了不同磺化条件下催化剂的催化木质纤维素的水解性能。

1 材料与方法

1.1 材料及实验方法

本研究所用纤维素为 200 目稻草秸秆木质纤维素。实验装置为控温油浴锅(±0.1℃),50ml 玻璃反应瓶(内置磁转子)。将 0.05g 木质纤维素、一定量催化剂和 10mL 蒸馏水加入到 25 mL 玻璃反应瓶中,将该反应瓶放入精确控制温度和磁力搅拌速度的油浴锅中。待反应终止后取出自然冷却,将反应液过 0.22μm 滤膜实现固液分离,并对滤液中还原糖含量进行测定。

纤维素的水解剩余率/%

$$= (m_{\text{滤渣}} - m_{\text{催化剂}}) / m_{\text{初始纤维素}}$$

还原糖产率/% = m 还原糖 / m 初始纤维素

还原糖选择性/%

$$= m_{\text{还原糖}} / (m_{\text{初始纤维素}} + m_{\text{催化剂}} - m_{\text{滤渣}})$$

1.2 催化剂制备方法

称取一定质量木质纤维素样品放入瓷舟中,并置于管式炉中,以氮气做保护气体,在 400℃条件下碳化 5 h。按 1/5(m 碳/V 硫酸)、1/10、1/20 的比例称取一定质量的炭化产物并加入相应浓硫酸置于管式炉中,分别对应 1#、2#、3# 的磷酸基碳材料。在 150℃条件下,通氮气磺化 10h。待催化剂冷却取出后,用热水淋洗至淋洗液中无硫酸根检测为止。将淋洗后的催化剂置于烘箱在 105℃条件下干燥 3h。

1.3 表征及检测方法

(1)傅里叶红外光谱分析(FTIR):采用带有 OMNIC 采样器的 NEXUS 型傅里叶变换红外光谱仪进行催化剂表面官能团的表征。

(2)X 射线衍射(XRD):采用德国 Bruker 公司生产的 D8 ADVANCE 型衍射仪来表征催化剂的晶相结构。操作电压为 40kV,操作电流 40mA,采用铜靶射线测定,扫描步长为 0.02 度,扫描速度 17.7s/步。

(3)表面酸量测定:催化剂表面酸量通过酸碱中和滴定法测定。将 0.1 g 催化剂加入到 20 ml(2 mol/L)的 NaCl 溶液中,室温下搅拌 24h。过滤并以酚酞作指示剂,用 6 mmol/L 的 NaOH 溶液滴定。

(4)比表面积(BET)测定: BET 表面积和孔分布在 Micromeritics ASA 2010 型和 2020 型比表面测试仪上测定, N₂ 为吸附质, 在液氮温度下吸附。测试之前, 样品先在 120℃ 去气 10h。

(5)还原糖含量测定: 采用 3,5-二硝基水杨酸法测定总还原糖得率^[10]。

2 结果与讨论

2.1 碳材料改性的影响

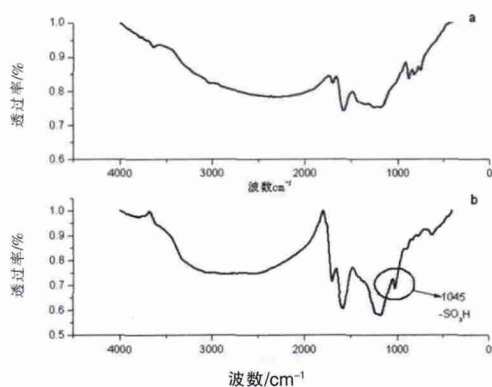


图 2 磺酸负载前后碳材料的红外光谱图

图 2 显示了碳材料在改性前后的红外光谱图, 结果显示改性后在 1045 cm⁻¹ 处出现了磺酸官能团的特征峰, 表明该碳材料上成功负载上了磺酸基团。

表 1 不同碳材料比表面积及酸密度

不同材料	比表面积/(m ² /g)	酸密度/(mmol/g)
碳材料	5.3	0.13
1# 磺酸基碳材料	4.3	1.22
2# 磺酸型碳材料	3.8	1.83
3# 磺酸型碳材料	3.3	2.21

表 1 显示的是不同碳材料的比表面积及酸密度测定值, 随着对碳材料进行磺酸基修饰, 碳材料的比表面积逐渐减小, 这主要是对碳材料表面的修饰改性使得材料表面位点被基团覆盖, 材料孔隙被基团填充所致。碳材料的酸密度测定结果显示, 初始的碳材料因为表面含有一些羧基基团等酸性基团具有较小的酸密度, 随着磺酸基的负载, 碳材料的酸密度显著增加, 但比表面积因为表层基团的负载对孔隙的堵塞而呈现逐渐降低的趋势。

四种碳材料在 190℃, 投加量为 0.2 g 条件下催化水解木质纤维素产糖的实验结果见图 3 所示。

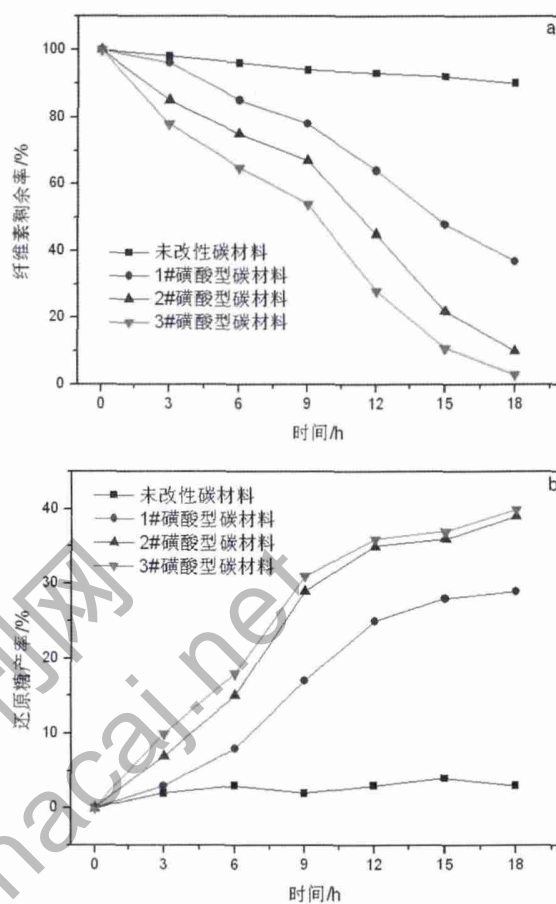


图 3 不同催化体系下纤维素剩余及还原糖产率

结果显示在 18 h 反应过程中, 未改性的碳材料由于只具有较小的酸密度, 对纤维素的催化水解效果不明显。经过磺酸基负载的碳材料催化水解纤维素的能力显著提高, 且磺酸密度的升高, 碳材料催化木质纤维素水解的效果愈显著。此外在反应 9 h 后, 随着纤维素大分子的分解, 较小的纤维素分子不断生成, 结晶区不断减小, 纤维素的水解速率进一步增大。还原糖产率结果显示在开始阶段, 随着纤维素的分解, 还原糖的产率也逐渐增大, 但随着反应的进行, 还原糖产率增加减缓, 这主要是因为高温水热条件下, 随着反应的持续, 早期生成的还原糖发生了进一步分解, 因此对于还原糖的积累而言, 最佳的反应时间应控制在 9 h 内。此外 3# 催化剂虽然催化木质纤维素的水解的性能均优于其他几种催化剂, 但还原糖产率的结果显示, 3# 催化剂与 2# 催化剂具有相当的还原糖产生率, 这主要是因为 3# 催化剂的酸密度较高, 导致水解性能过强, 在催化水解木质纤维素的同时, 也进一步催化水解了产生的小分子的还原糖。

类,因此 2# 催化剂表现出较好的纤维水解和还原糖积累效果。

2.2 温度对纤维素水解的影响

反应温度对纤维素的水解具有重要影响,温度的高低直接决定了纤维素糖苷键断裂所需的活化能。在 2# 催化剂投加量为 0.2 g,反应时间为 18h 条件下,纤维素水解随温度变化结果如图 4 所示。随着温度的升高,纤维素的水解程度逐步加强,在 200 °C 时,水解率达到 95%。且温度高于 150 °C 时,纤维素的水解速率增加显著。还原糖产率随着温度的升高在 190 °C 时,达到最大,但是当温度升高到 200 °C 时,还原糖产率从 65% 下降到 59%。这是因为随着温度的升高,纤维素水解产生的还原糖稳定性降低,更容易被分解^[9]。且通过对比纤维素的水解情况分析,当温度高于 170 °C 时,随着温度的进一步升高,纤维素水解产物中,还原糖的比例降低,表明纤维素水解产生还原糖的选择性减小,因此 170 °C 时最利于还原糖的积累。

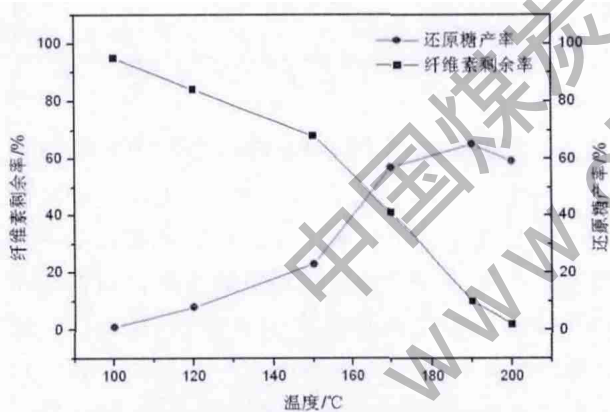


图 4 温度对纤维素水解和还原糖产率的影响

2.3 催化剂投加量对纤维素水解的影响

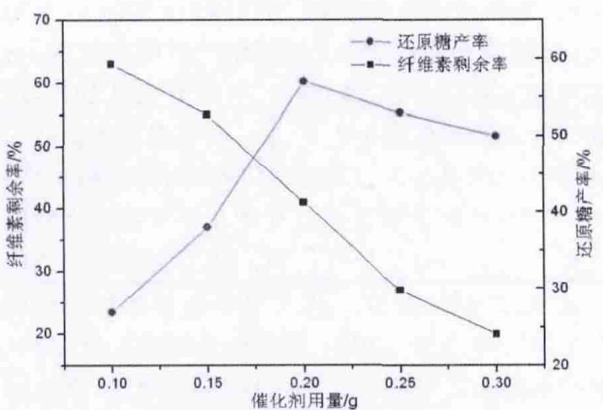


图 5 催化剂用量的影响

由图 5 可知,170 °C 条件下,随着 2# 催化剂投加量的增加,纤维素的水解率也进一步增强,且在当用量高于 2 g 时,纤维素的水解速率增加,这主要是催化剂酸性官能团数量显著增加,产生质子攻击糖苷键引起的。但同时发现当催化剂的用量高于 2 g 时,纤维素还原糖产率出现一定程度的下降,这主要是因为过度的磷酸基团在高温水热条件下不仅促进了纤维素的水解,同时也加剧了还原糖的分解。因此为了达到最大的还原糖产率,催化剂的使用量应控制在 2 g。

2.4 纤维素球磨对纤维素水解的影响

图 6 显示在球磨过后,纤维素的结晶结构出现了显著变化,结晶度较大程度地降低,这表明在球磨过程中,纤维素的结晶区被打破,无定形区间显著增加^[11]。从图 7 中显示,在 170 °C、2 g 催化剂投加量条件下的纤维素水解实验结果表明:随着球磨时间的延长,纤维素水解程度明显增强,这是由纤维素结晶区的降低决定的。因此,在纤维素利用之前对纤维素进行研磨预处理能够有效地提高水解效率,且从实验结果发现 48h 的球磨时间最合适。

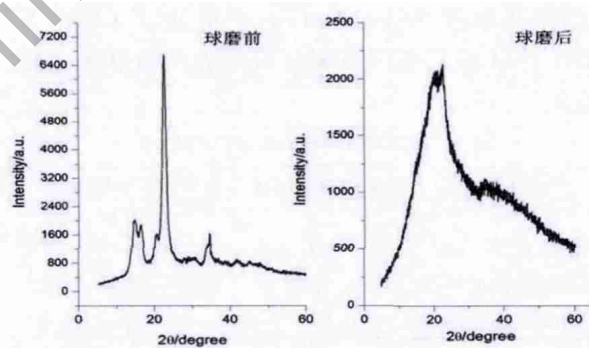


图 6 纤维素球磨前后 XRD 图谱

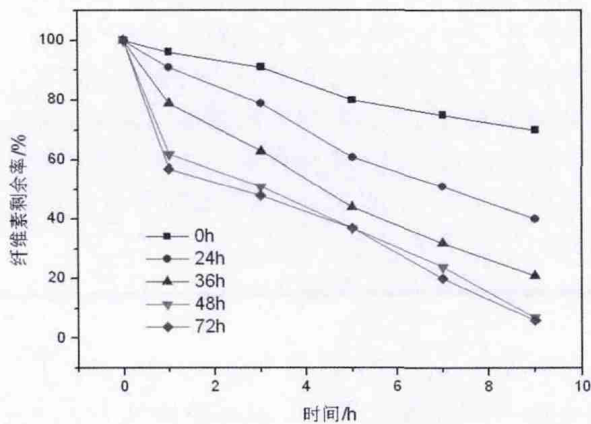


图 7 纤维素球磨预处理对水解的影响

3 结论

本研究开展了磺酸负载型碳材料对稻草秸秆纤维木质素水解产还原糖的研究。研究表明磺酸改性的碳材料,在纤维素的水热水解过程中具有优异的催化效果。反应的时间、温度、催化剂的用量等因素的研究结果表明这些指标的增加能够促进纤维素的水解,但是随着指标进一步的升高,并不利于还原糖的积累。在 170℃.反应 9h,催化剂用量为 2g 时,最利于纤维素水解产生还原糖的积累。

参考文献

- [1] 陈明.利用玉米秸秆制取燃料乙醇的关键技术研究[D].浙江大学 2007.
- [2] 何北海,林鹿,孙润仓,等.木质纤维素化学水解产生可发酵糖研究[J].化学进展,2007(Z2):1141-1146.
- [3] 杨昱翀,周妍沁,杨鹏,等.纤维素水解研究进展[J].化学研究与应用,2013(07):921-928.
- [4] 张继泉,王瑞明,孙玉英.利用木质纤维素生产燃料酒精的研

究进展[J].酿酒科技,2003(01):39-42.

- [5] J. Tian, J. H. Wang, S. Zhao, et al. Hydrolysis of cellulose by the heteropoly acid H₃PW₁₂O₄₀ [J]. Cellulose, 2010, 17 (3): 587-594.
- [6] P. L. Dhepe, A. Fukuoka. Cellulose Conversion under Heterogeneous Catalysis [J]. Chemsuschem, 2008, 1(12): 969-975.
- [7] C. Luo, S. Wang, H. Liu. Cellulose Conversion into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(40): 7636-7639.
- [8] M. Hara. Biomass conversion by a solid acid catalyst [J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(5): 601-607.
- [9] A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa. Hydrolysis of Cellulose Selectively into Glucose Over Sulfonated Activated-Carbon Catalyst Under Hydrothermal Conditions [J]. Topics in Catalysis, 2009, 52(6-7): 801-807.
- [10] 粟学俐, 贺飞. 纤维素酶水解纤维素还原糖的测定 [J]. 湖北化工, 1999(01): 45-46.
- [11] J. Geboers, S. Van de Vyver, K. Carpentier, et al. Efficient catalytic conversion of concentrated cellulose feeds to hexitols with heteropoly acids and Ru on carbon [J]. Chemical Communications, 2010, 46(20): 3577-3579.

(上接第 42 页)

每天产生效益:5700-910-870=3920 元。

按照每年 300 d 的工作日,每年产生效益:117.6 万;而设备投资费用按 1 500~2 000 元/t,投资额在 150~200 万左右,大致 1 年半左右回收成本。

试验可行性:排放水回收利用具有很大的经济性,回用技术完全可行。

5 结论

光伏行业作为新兴朝阳行业具有较大的节能减排空间。根据不同工艺的废水水质,采用双膜法工艺的中水回用技术运行稳定,处理效果良好,并通过回收可行性和经济性的验证,大大提高水资源的循环利用率,减少污水排放量,回收有用资

源,提高环境效益和经济效益,真正达到企业的清洁生产目标,在光伏行业中起到节能减排的示范指导作用。

参考文献

- [1] 许伟军,高璠,王家德.多晶硅企业生产废水处理工程实例[J].中国给水排水,2012,28(20):129-132.
- [2] 黄英,王利.水处理中膜分离技术的应用[J].工业水处理,2005,25(4):8-11.
- [3] 吴志超,田陆梅,王旭,等.动态膜-生物反应器处理城市污水的运行特性研究[J].环境污染与防治,2008,30(5):47-50.
- [4] 陈伟,佟玲,陈文清,等.膜分离技术在印染废水分质处理与分段回用中的应用[J].环境污染与防治,2008,30(7):62-66.
- [5] 陈翠萍,谏伟艳.膜分离技术及其在废水处理中的应用[J].污染防治技术,2007,20(3):42-45.
- [6] 刘研萍,刘硕,李秀金,等.垃圾渗滤液处理中膜污染的防治[J].环境污染与防治,2007,29(11):854-858.