

文章编号:1674-2869(2012)2-0014-05

纤维素在醇-水溶剂中水解及集总动力学研究

陈杰,王存文*,王为国,张俊峰,刘强,段晓玲

(武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:利用固定床式反应器研究了热压醇-水混合溶剂中处理木质纤维素制备还原糖的工艺条件及动力学。通过对不同反应温度、反应压力、不同溶剂等因素进行考察,发现在温度250℃、压力17 MPa、乙醇-水混合体积比1:1时,还原糖的收率可达67.53%。以木质纤维素水解过程进行分段集总,提出了三集总动力学,拟合出了17 MPa下,乙醇加入前后,木质纤维素降解的表现活化能分别为119.497和56.784 kJ/mol。结果表明,乙醇-水作为溶剂时更有利于木质纤维素的降解,提高还原糖收率。

关键词:木质纤维素;固定床式反应器;还原糖;集总动力学;水解;表现活化能

中图分类号:TQ02

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.2.003

0 引言

木质纤维素主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,作为一种化石燃料的替代能源,由于其具有“CO₂零排放”效应、低硫、资源广泛和可再生性等特点,越来越引起人们的高度重视^[1]。木质纤维素超临界水解过程已有大量的研究,主要是纤维素和半纤维素的水解,其动力学是基于纤维素超临界水解的混合物模型^[2-3]。由于高温高压超临界水解木质纤维素过程非常复杂,生成的还原糖会进一步水解为一些小分子化合物,降低了还原糖的收率,如图1,而且超临界水的温度和压力高,对反应设备要求严格,这些限制了其大规模的工业化应用。因此,利用热压醇-水混合溶剂水解木质纤维素,为了降低反应条件,使还原糖收率达到最大化,为今后燃料乙醇的工业化打下基础,这是本文研究的重点。

对于木质纤维素降解动力学,本研究借鉴了石油化工研究领域的集总思想,提出了利用集总的方法来研究其水解过程。所谓集总方法,就是利用物理和化学分析的手段,将大量化合物按其动力学性质归并成若干个虚拟的单一组分来处理。在此基础上,可以对各种复杂体系进行动力学分析,确定集总分族及集总反应网络,建立反应动力学模型,并用实验方法结合数学模型,确定动力学常数^[4],用集总理论建立动力学模型的方法已经

在石油炼制过程的复杂反应体系中得到了广泛应用^[5],在生物领域也应用甚为广泛^[6]。

1 实验部分

1.1 实验原料

本实验采用的木质纤维素为粉末状,其纤维素、半纤维素和木质素含量见表1^[3]。

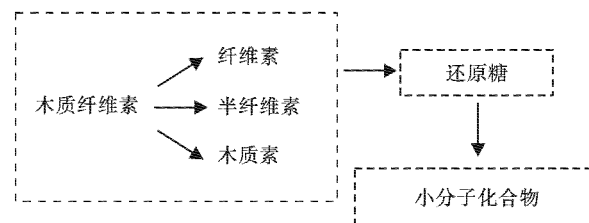


图1 纤维素在超临界水中的水解机制

Fig. 1 Reaction mechanism of cellulose hydrolysis in supercritical water

表1 杉树的成分

Table 1 The composition of fir

生物质	纤维素/%	半纤维素/%	木质素/%	其它/%
杉树	49.0	25.6	23.1	0.2

1.2 实验装置及实验过程

本实验装置为自制的小试的固定床式超/亚临界反应装置,主要由真空泵、缓冲罐、预热器、垂直管式反应器和冷凝罐组成,如图2。水(醇-水混合溶剂)由高压泵打入锡浴预热器,使反应体系达到高温高压状态,再流入反应器,反应后的产物冷

收稿日期:2012-01-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(20976140);湖北省自然科学基金项目(2008CDA024)

作者简介:陈杰(1986-),男,湖北荆州人,硕士研究生。研究方向:生物质能源的开发与利用。

指导老师:王存文,男,教授,博士生导师。研究方向:能源化工。*通信联系人

凝终止反应. 用 DNS 法^[7] 检测还原糖的质量分数, 可还原糖收率计算公式如下^[7]:

$$\text{还原糖收率} = \frac{\text{葡萄糖质量分数} \times 0.9 \times \text{稀释倍数}}{\text{底物浓度质量分数}} \times 100\%$$

底物质量分数: 木质纤维素中可转化成还原糖的组分质量分数, 即纤维素和半纤维素总质量分数 (74.6%).

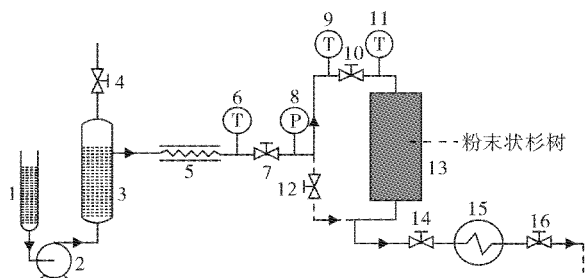


图2 固定床式反应器示意图

Fig. 2 The schematic diagram of the fixed bed reactor

注: 1 为玻璃柱; 2 为高压泵; 3 为缓冲罐; 4, 7, 10, 12, 14, 16 为阀门; 5 为预热器; 6, 9, 11 为热电偶; 8 为压力表; 13 为反应器; 15 为冷却器。

1.3 结果与讨论

1.3.1 温度、压力对还原糖收率的影响 图3为不同压力下, 粉末状杉树在热压水中还原糖收率随温度的分布图。实验条件为: 粉末状杉树 2.05 g, 温度范围在 150 ~ 270 °C, 压力取 15 MPa、17 MPa、20 MPa。由图3可知随着温度的升高, 还原糖的收率呈先增大后减小的趋势, 当温度为 250 °C, 压力为 17 MPa 时, 还原糖的收率达到最大值为 53.35%, 在 150 ~ 240 °C 范围内温度对还原糖收率的影响比较大。这是由于木质纤维素中的纤维素、半纤维素和木质素主要是以低能量的 O—CH₃ 及 O—R 键的形式相连^[8], 它们的水解是整个水解过程中的最主要反应, 然后发生脱—COOH 反应。T Minowa 等^[9-11] 在温度为 200 ~ 350 °C、压力为 3 MPa 下研究了纤维素降解过程, 发现在约 250 °C 时, 纤维素水解产生的糖类物质会快速降解为水溶性产物, 同时还伴随着气体、油和炭的生成, 如图4所示。这也吻合了图3中木质纤维素在热压水中还原糖收率在 250 °C 达到最大值。

另外, 由图3可知, 在不同的压力下, 还原糖收率均随温度先升高后降低, 且在 17 MPa 时降低的较为缓慢, 可还原糖收率增加较快, 这是由于木质纤维素在热压水中降解时, 随着压力的升高, 水密度增大, 有利于木质纤维素的降解, 从而有利于还原糖的生成; 而当压力 (20 MPa) 逾趋向近临界水状态时, 水进一步被压缩, 这可能是由于此时水

的 H—O 键受压缩, 水分子之间相互结合成“笼”, 将反应中间体嵌在笼内, 升高压力使得水溶剂的“笼效应”^[12] 增强, 还原糖水解速率减小, 使得还原糖的收率减小。

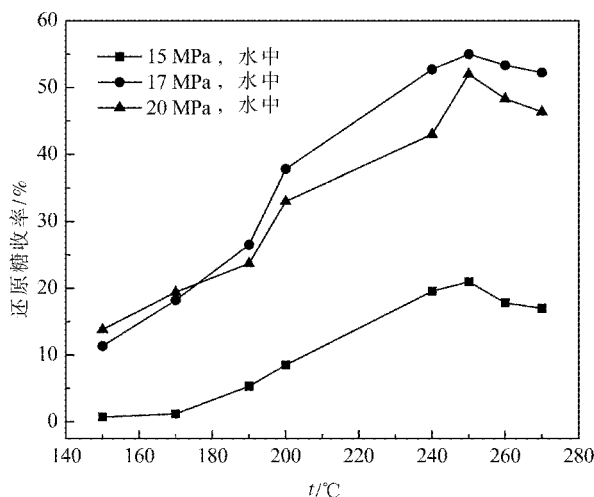


图3 不同压力下还原糖收率随温度的变化

Fig. 3 Reducing sugar yield with temperature changes under different pressure

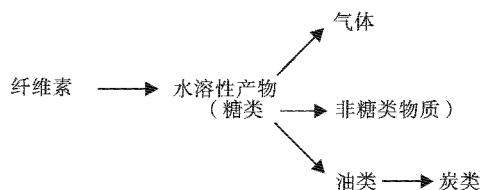


图4 在 HCW 下提出的反应设计

Fig. 4 Proposed reaction scheme in HCW

1.3.2 溶剂的影响 之前的研究表明, 木质纤维素的降解效率随乙醇-水混合溶剂体积配比的提高呈现先增大后减小的趋势, 在体积比为 50% 时达到最大值^[13]。本实验采用了乙醇和水按体积比 1:1 混合作为溶剂, 在相同的温度和压力条件下与采用纯水时, 木质纤维素降解过程中还原糖收率变化作了对比研究, 如图5。在图中可知当乙醇和水按体积比 1:1 混合后, 还原糖的变化趋势和未加乙醇时趋势一致, 最高收率由之前的 53.35% 增大至 67.53%。Yao 等^[14] 的研究表明, 溶剂的主要作用是溶解和防止液化产物的再次聚合, 如水和四氢呋喃、二氧六环及丙酮等有机溶剂混合时, 能够提高木质纤维素的转化率, 研究中采用化工流程模拟软件 CHEMCAD 计算混合溶剂的临界参数, 表2中列出了乙醇-水混合溶剂的临界参数 (T_c , P_c) 和实际实验参数 (T , P)。由表2中的数据可知, 乙醇-水体积比为 1:1 时的理论临界参数和实际实验临界参数都要比纯水的低得多, 说明加入乙醇可以降低木质纤维素水解的反应条件。图6给出了不同停留时间下木质纤维素的降解

率,由图 6 可知,降解率随停留时间的增加而增大,在相同的温度和压力条件下,停留时间为 40 s 时,加入乙醇后的降解率为 39.35%,比未加乙醇时的降解率 17.3% 高得多.原因可能是加入乙醇后反应体系已达到超临界状态,木质纤维素降解速率增大,同时由于醇的加入,还原糖的水解速率减小.

$$\text{降解率: } x_A (\text{wt}\%) = \frac{W_{\text{原料}} - W_{\text{残渣}}}{W_{\text{原料}}} \times 100\%$$

表 2 混合溶剂理论临界参数 (T_c , P_c) 与试验参数 (T , P)

Table 2 Critical values (T_c , P_c) and reaction conditions (T , P) of the used solvents. (K , MPa)

乙醇-水混合溶剂体积比					
	T_c/K	P_c/MPa	T/K	P/MPa	T/K
0	674.3	22.1	573	18.37	553
10%	636.07	19.89	573	16.75	553
30%	612.53	15.56	573	14.45	553
50%	587.12	11.67	573	13.24	553
60%	572.64	10.04	573	12.89	553
80%	544.97	7.82	573	8.66	553
100%	516.4	6.3	573	6.97	553

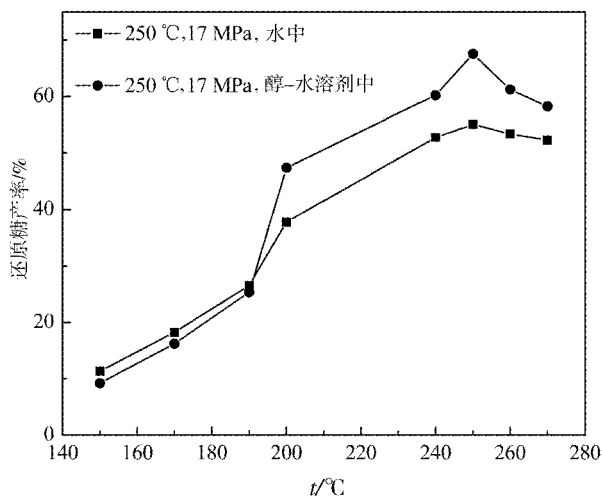


图 5 不同溶剂下还原糖收率的对比

Fig. 5 The contrast of reducing sugar yield in different solvents

2 集总动力学

由于木质纤维素水解动力学是基于纤维素水解的混合物模型,故由图 1 可以得知,木质纤维素的水解过程可以大致由以下模型来描述:

2.1 集总动力学模型的建立

2.1.1 模型的基本假设 I 装置中的流体处于理想状态; II 在同一反应体系,分子量相近或者具有相似的化学特性的反应物具有相同的动力学特性.这样我们就可以将还原糖归为一个集总; III 认为还原糖水解后的产物之间的相互作用不予考虑,将其归为一个集总; IV 各集总组分之间均符合

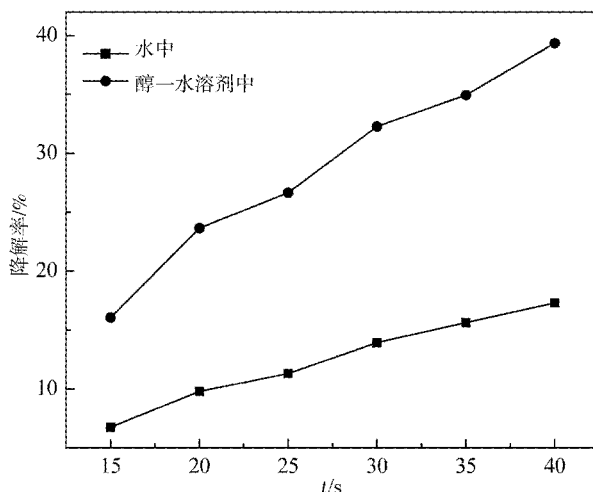


图 6 不同时间下木质纤维素的降解率

Fig. 6 The degradation rates of lignocellulose in different time periods

表观一级反应动力学; V 反应速率常数随温度的变化都满足 Arrhenius 方程.

2.1.2 集总数学模型的建立 由上述的集总模型

的假设,可得到如下集总模型: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$.

各集总反应速率方程:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A \quad (1)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A - k_2 C_B \quad (2)$$

上式分别将 A 从 1 \rightarrow x_A 、B 从 0 \rightarrow c_B 积分得:

$$\ln = \frac{1}{(1-x_A)} = k_1 t \quad (3)$$

$$C_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t)) \quad (4)$$

根据 Arrhenius 方程,各集总组分反应的表现活化能计算式如下:

$$k_i = k_{i0} \cdot \exp(-E/RT) \quad (5)$$

两边同时取对数:

$$\ln k_i = \ln k_{i0} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (6)$$

2.1.3 集总动力学参数估算 本实验将 2.05 g 粉末状杉树固定在固定床反应器,类似间歇操作的进、取样方式,在反应 15、20、25、30、35、40 s 后终止反应,称取杉树残渣质量计算降解率 x_A ,用 DNS 法测得还原糖浓度 c_B . 图 7 为温度在 250 °C、压力为 17 MPa 下,木质纤维素降解速率 k_1 在加乙醇前后的拟合曲线. 图 8 为采用 1stopt 1.5 版拟合软件对隐函数方程(4)在温度为 250 °C、压力为 17 MPa 下 k_2 的拟合曲线. 表 3 给出了 17 MPa 下温度在 240、250、260、270 °C 时的 k_1 值,并将其作图如图

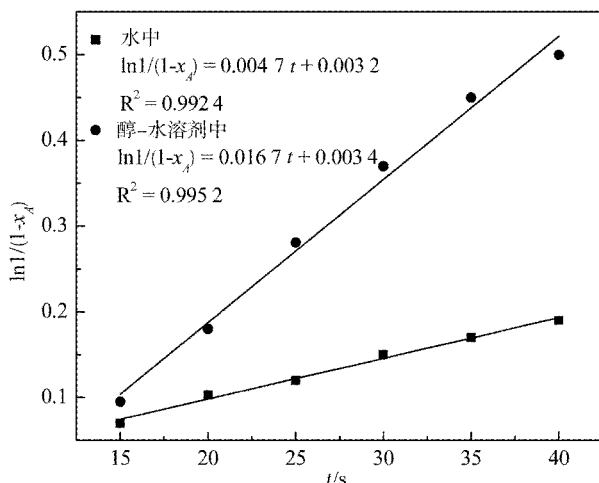


图7 加乙醇前后木质纤维素的降解速率的拟合

Fig. 7 The fitting of the degradation rate of the cellulose before and after ethanol addition

9,图9更加直观地描述了不同溶剂中木质纤维素降解速率随温度的变化趋势。

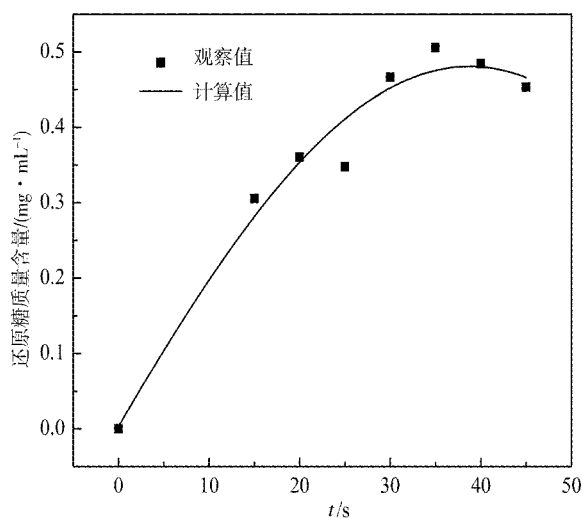


图8 还原糖水解速率的拟合

Fig. 8 The fitting of the hydrolysis rate of reducing sugar

表3 不同温度下木质纤维素的降解速率值

Table 3 The degradation rates of lignocellulose under different temperatures

温度 $t/^\circ\text{C}$	加乙醇前 k_1/s^{-1}	加乙醇后 k_1/s^{-1}
240	0.003 9	0.014 8
250	0.004 7	0.016 7
260	0.012 3	0.019 4
270	0.017 7	0.021 8

由图9可知,木质纤维素降解速率随反应温度的增加而增大,且在加入乙醇后速率增大相对缓慢.图10为木质纤维素降解在240~270℃时的表观活化能和表观指前因子的拟合曲线.由图10可以看出木质纤维素在乙醇加入前后降解的表观活化

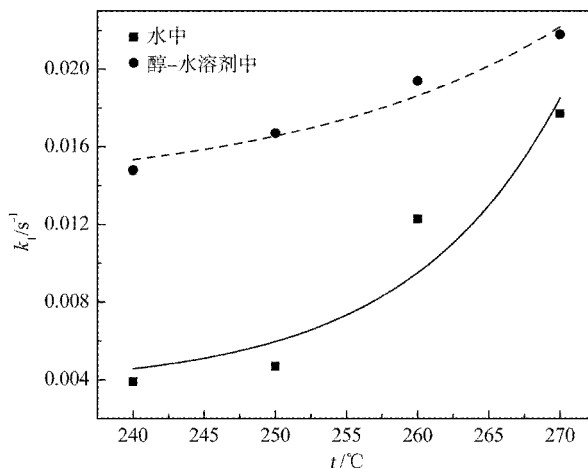


图9 温度对木质纤维素降解速率的影响

Fig. 9 The effect of the reaction temperature on the degradation rate of lignocellulose

能分别为: $(14.373 \times 8.314) \cdot 119.497 \text{ kJ/mol}$ 和 $(6.830 \times 8.314) \cdot 56.784 \text{ kJ/mol}$,这说明加入乙醇后,每摩尔生物质分子变化为活化分子所需的能量要比未加乙醇时所需的能量要低得多,表明乙醇的加入能够更好的促进木质纤维素的降解。

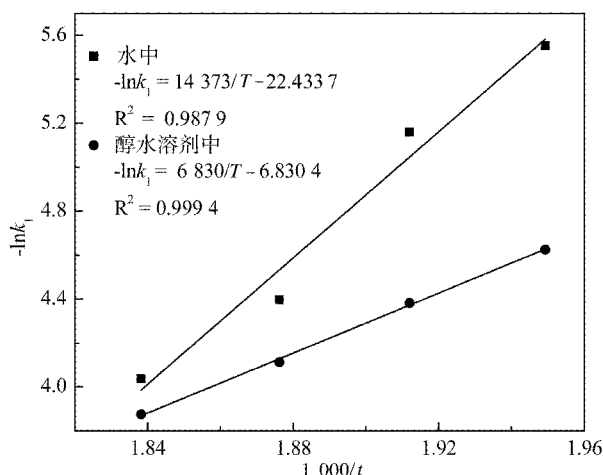


图10 木质纤维素降解表观活化能的拟合

Fig. 10 The fitting of the degradation apparent activation energy of lignocellulose

3 结 语

利用超临界固定床式反应装置,研究了粉末状秸秆在不同温度(150~270℃)、不同压力(15、17、20 MPa)和不同溶剂(水、乙醇-水体积比1:1)下的降解情况,发现在温度为250℃、压力为17 MPa和以乙醇-水为混合溶剂时,还原糖的收率达到最大值为67.53%,说明乙醇和水具有很好的协同效应,乙醇的加入有利于还原糖收率的增大。

通过对木质纤维素降解过程分段集总,建立三集总动力学.在乙醇加入前后,拟合出了木质纤

维素的降解速率参数, 并进行比较, 发现混合溶剂有利于木质纤维素的降解. 木质纤维素在乙醇加入前后降解的表观活化能分别为 119.497 kJ/mol 和 56.784 kJ/mol.

本研究在动力学部分, 发现在拟合 k_2 的过程中, 效果不是很理想, 原因可能是本研究所建立的集总模型无法完整地描述水解反应过程. 这将作为以后研究的重点.

参考文献

- [1] 段晓玲, 王存文, 李自豪, 等. 农作物秸秆超低温水解的比较研究[J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(12): 6-12.
- [2] Zhao Yan, Lu Wen Jing, Wang Hong Tao. Supercritical hydrolysis of cellulose for oligosaccharide production in combined technology [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 150: 411-417.
- [3] Yu Yun, Lou Xia, Wu Hong Wei. Some recent advances in hydrolysis of biomass in Hot-Compressed Water and its comparisons with other hydrolysis methods [J]. Energy & Fuels, 2008, 22: 46-60.
- [4] 吴小军, 李晓红, 钟思青, 等. 石油催化裂解制低碳烯烃动力学[J]. 化学反应工程与工艺, 2010, 26(4): 289-295.
- [5] 陈杰, 王存文, 王为国, 等. 纤维素在超(亚)临界条件下水解的集总动力学[C]. 第二届中国能源科学家论坛, 2010, 10: 447-451.
- [6] 史德青, 何志敏, 齐巍. 蛋白质酶促水解过程集总动力学研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2002, 18(4): 315-322.
- [7] 任靓, 王存文, 王为国, 等. 超临界水非催化稻草秸秆一步法制备还原糖的研究[J]. 生物质化学工程, 2008(4): 31-34.
- [8] 蒋挺大. 木质素[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [9] Fang Z, Minowa T, Smith R L, et al. Liquefaction and gasification of cellulose with Na_2CO_3 and Ni in subcritical water at 350 °C [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(10): 2454-2463.
- [10] Minowa T, Fang Z. Hydrogen production from cellulose in Hot Compressed Water using reduced nickel catalyst: Products distribution at different reaction temperatures [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1998, 31(3): 488-491.
- [11] Minowa T, Varhegyi G, Fang Z, et al. Decomposition of cellulose and glucose in Hot Compressed Water under catalyst-free condition [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1998, 31(1): 131-134.
- [12] Labrecque R S, Kalfaguine J L, Grandmason J L. Supercritical gas extraction of wood with methanol [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1984, 23(1): 177-180.
- [13] 李辉, 袁兴中, 曾光明, 等. 混合溶剂对稻草/超临界液化行为影响初探[J]. 农业工程学报, 2008, 24(5): 200-203.
- [14] Yao Yao Guang. Soluble properties of liquefied biomass prepared in organic solvents I. The soluble behavior of liquefied biomass in various diluents [J]. Journal of the Japan Wood Research Society, 1994, 40(2): 176-184.

Process and lumped kinetics of cellulose hydrolysis in alcohol-water mixed solvents

CHEN Jie, WANG Cun-wen, WANG Wei-guo, ZHANG Jun-feng, LIU Qiang, DUAN Xiao-ling

(Key Laboratory for Green Chemical Processes of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The process and kinetics of lignocellulose hydrolysis in hot-compressed alcohol-water mixtures for reducing sugar production in a fixed-bed reactor were investigated. It was found that the yield of reducing sugar could reach 67.53% at a temperature of 250 °C, a pressure of 17 MPa and a volume ratio of ethanol/water 1:1. By employing a 3-lump kinetic model, the apparent activation energies of lignocellulose hydrolyses without and with ethanol addition were estimated to be 119.497 and 56.784 kJ/mol, respectively, at the pressure of 17 MPa. The results showed that ethanol-water mixtures as solvent were beneficial to the hydrolysis of lignocellulose and improvement of reducing sugar production.

Key words: lignocellulose; fixed-bed reactor; reducing sugar; lumped kinetics; hydrolysis; apparent activation energy

本文编辑: 张 瑞