

doi:10.3969/j.issn.1673-5854.2020.01.008

研究报告——生物质化学品

杨木预水解液中化学组分质量浓度的 P 因子调控

刘海梅, 赵思, 冯年捷*

(湖北工业大学材料与化学工程学院, 湖北 武汉 430068)

摘要:为研究 P 因子对木质纤维原料预水解液中化学组分质量浓度的调控机制, 分析了不同预水解温度(170 ~ 210 ℃)和预水解时间(30 ~ 120 min)条件下, 杨木预水解液中固形物、木质素、木糖和葡萄糖质量浓度的变化规律。结果表明:升高预水解温度和延长预水解时间, 固形物、木质素和葡萄糖质量浓度均逐渐增大。而木糖质量浓度随温度的升高而降低;190 ℃时, 木糖质量浓度随预水解时间延长迅速减小。P 因子对杨木预水解液中化学组分的质量浓度具有调控作用。固形物、木质素和葡萄糖质量浓度随 P 因子增加呈指数增大。而木糖质量浓度随 P 因子增加呈指数减小, P 因子小于 3 300 时, 木糖质量浓度随 P 因子增加迅速减小。

关键词:预水解液; P 因子; 化学组分; 质量浓度

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

文章编号: 1673-5854(2020)01-0049-06

引文格式: 刘海梅, 赵思, 冯年捷. 杨木预水解液中化学组分质量浓度的 P 因子调控[J]. 生物质化学工程, 2020, 54(1): 49-54.

Regulation Effect of P Factor on Mass Concentration of Chemical Composition in Prehydrolysis Liquor of Poplar

LIU Haimei, ZHAO Si, FENG Nianjie

(School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: In order to reveal the regulation mechanism of P factor on the mass concentration of chemical composition in prehydrolysis liquor of lignocellulose, the mass concentration changes of solid content, lignin, xylose and glucose were studied at different prehydrolysis temperature(170 ~ 210 ℃) and time(30 ~ 120 min). The results showed that the mass concentration of solid content, lignin and glucose gradually increased with the increase of prehydrolysis temperature and time. While the mass concentration of xylose rapidly decreased with the increase of temperature and prehydrolysis time at 190 ℃. There was a regulation effect of P factor on mass concentration of chemical composition in prehydrolysis liquor of poplar. The mass concentration of solid content, lignin and glucose presented an exponential increase with the increase of P factor. However, a conspicuous decrease of mass concentration of xylose was found with the increase of P factor when P factor < 3 300.

Key word: prehydrolysis liquor; P factor; chemical composition; mass concentration

木质纤维预水解是指通过加压使水在高温条件下保持液态, 利用此状态水具有的特殊性质有效地对结构稳定的木质纤维生物质资源进行水解。因木质纤维预水解过程具有低成本和环境友好性^[1], 已广泛用于半纤维素抽提^[2]。然而, 木质纤维预水解液中半纤维素的分离、利用仍存在困难^[3]。预水解过程中半纤维素会发生进一步降解, 生成糠醛等副产物^[4]; 同时, 与部分溶出的木质素形成木质素-碳水化合物复合体(LCC)^[5]。尽管已有研究人员利用超滤^[6]、絮凝^[7]、酸析^[8]和树脂吸附^[6]等方法处理预水解液, 但非糖组分的去除率仍不足 60%。预水解液中化学组分的复杂性和多样性, 限制了其分离和利用, 阻碍了预水解液中高附加值产物的工业化应用。因此, 为实现预水解液中化学组分的高效分离和利用, 有必要综合分析预水解液中化学组分质量浓度的变化规律。首先, 本研究通过分析预水解

收稿日期: 2018-12-14

基金项目: 湖北工业大学大学生创新创业训练计划(201810500040); 湖北工业大学博士生启动基金(BSQD2017016)

作者简介: 刘海梅(1999—), 女, 湖北黄冈人, 本科生, 从事木质纤维预水解研究

* 通讯作者: 冯年捷, 讲师, 博士, 主要研究方向为木质素-多糖复合材料; E-mail: njfeng@hbut.edu.cn.

温度和预水解时间对杨木预水解液中固形物、木质素、木糖和葡萄糖质量浓度的影响;其次,将制浆中的 P 因子应用到木质纤维预水解中,把影响预水解最大的两个因素(温度和时间)拟合为单一变量,结合碳水化合物的活化能,计算出木质纤维预水解的 P 因子,以期实现预水解液中化学组分质量浓度的调控,从而为预水解液的高效利用提供基础数据。

1 实 验

1.1 原料与仪器

杨木(*Populus tomentosa* Carr.),取自湖北省农科院。取杨木木质部,风干,切片,用微型植物粉碎机粉碎,取粒径 0.25~0.38 mm 杨木粉,苯/乙醇(体积比 2:1)抽提 6 h,蒸馏水洗涤 3 次,P₂O₅真空干燥,即得脱脂绝干杨木粉,备用。脱脂绝干杨木粉含 Klason 木质素 22.5%、酸溶木质素 2.4%、葡聚糖 48.2% 和木聚糖 20.5%。

FZ102 微型植物粉碎机,天津泰斯特仪器有限公司;Parr 4530 高压反应釜,美国伊利诺斯州 Parr 仪器公司。

1.2 杨木预水解

取 50 g 脱脂绝干杨木粉与 500 mL 蒸馏水混合均匀,加入高压反应釜中,400 r/min 连续搅拌,以 1.8 ℃/min 升温至所需温度(170~210 ℃),反应一定时间(30~120 min)后,降至室温,过滤分离。取 30 mL 滤液,用于测定预水解液中固形物的质量浓度;另取 50 mL 滤液,50 ℃减压浓缩,冻干,用于分析预水解液中木质素、木糖和葡萄糖的质量浓度。

1.3 P 因子计算

依据阿伦尼乌斯方程和杨木碳水化合物糖苷键断裂活化能,给出 P 因子计算公式^[9],如下式所示:

$$P = \int_0^{t_1} \frac{V_T}{V_{373K}} = \int_0^{t_1} \frac{V_T}{V_{373K}} + \int_0^{t_2} \frac{V_T}{V_{373K}}$$
$$\approx \frac{t_1}{6} \times \exp 40.48 - \frac{15\,106}{T_0} + 4 \exp 40.48 - 2 \times \frac{15\,106}{T_0 + T} +$$
$$\exp 40.48 - \frac{15\,106}{T} + t_2 \times \exp 40.48 - \frac{15\,106}{T}$$

式中: V_T—温度 T 时的反应速率, mol/(L·s); V_{373 K} = 1 mol/(L·s); T₀—初始温度, 303 K; T—任意时刻的温度, K; t₁—由 T₀ 升温至 T 所需的时间, h; t₂—T 温度下的预水解时间, h。

1.4 P 因子的设置

表 1 为不同预水解温度和时间条件下的 P 因子。P 因子可将反应温度和保温时间拟合为单一变量,通过研究 P 因子对预水解液中化学组分质量浓度的影响,可以实现各化学组分质量浓度的调控。

1.5 化学组分分析

固形物含量按照美国制浆与造纸工程技术协会(TAPPI)标准方法(T650om-2009)测定; Klason 木质素、酸溶木质素、木糖和葡萄糖含量参照美国 National Renewable Energy Laboratory 分析方法测定^[10]。

1.6 数据处理

采取 2 组平行实验,取平均值,通过 Origin 8.0 软件拟合曲线。

表 1 杨木预水解实验设计及相应的 P 因子

Table 1 The design of prehydrolysis experiment and its P factor

预水解温度/℃ temperature	升温时间/min heating up time	预水解时间/min prehydrolysis time	P 因子 P factor
170	77.8	30	424
170	77.8	60	719
170	77.8	90	1014
170	77.8	120	1309
190	88.9	30	1926
190	88.9	60	3214
190	88.9	90	4501
190	88.9	120	5789
210	100	30	7742
210	100	60	12714
210	100	90	17685
210	100	120	22657

2 结果与讨论

2.1 工艺条件对预水解液中化学组分的影响

2.1.1 固形物 图 1 为固形物质量浓度与预水解温度和时间关系。由图可知,固形物质量浓度随预水解温度的升高而增大,随预水解时间的延长而增大。相对于延长预水解时间 90 min,升高温度 20 ℃ 对固形物质量浓度的影响更为显著。

2.1.2 木质素

2.1.2.1 总木质素 图 2(a)为总木质素质量浓度与预水解温度和时间关系,总木质素为 Klason 木质素与酸溶木质素之和。由图可知,总木质素质量浓度随预水解温度的升高而增大,随预水解时间的延长而增大。相对于延长时间 90 min,升高温度 20 ℃ 对总木质素质量浓度的影响更显著。

2.1.2.2 Klason 木质素 图 2(b)为 Klason 木质素质量浓度与预水解温度和时间关系。由图可知,相同时间条件下,当温度升高 20 ℃ 时,Klason 木质素质量浓度增大约 0.56 g/L;相同温度条件下,当时间延长 90 min 时,Klason 木质素质量浓度增大约 0.44 g/L。由此可见,相对于延长时间 90 min,升高温度 20 ℃ 略有利于 Klason 木质素质量浓度的增大。

2.1.2.3 酸溶木质素 图 2(c)为酸溶木质素质量浓度与预水解温度和时间关系。由图可知,酸溶木质素质量浓度随预水解温度的升高而增大,随预水解时间的延长而增大。相对于延长时间 90 min,升高温度 20 ℃ 对酸溶木质素质量浓度的影响更显著。

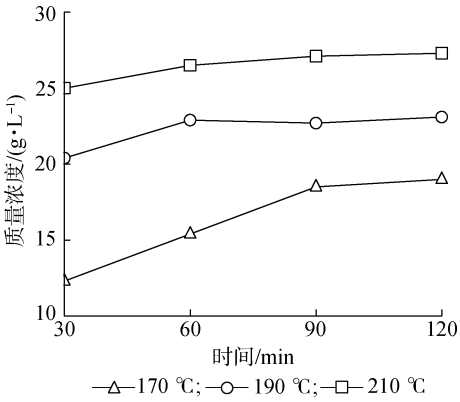
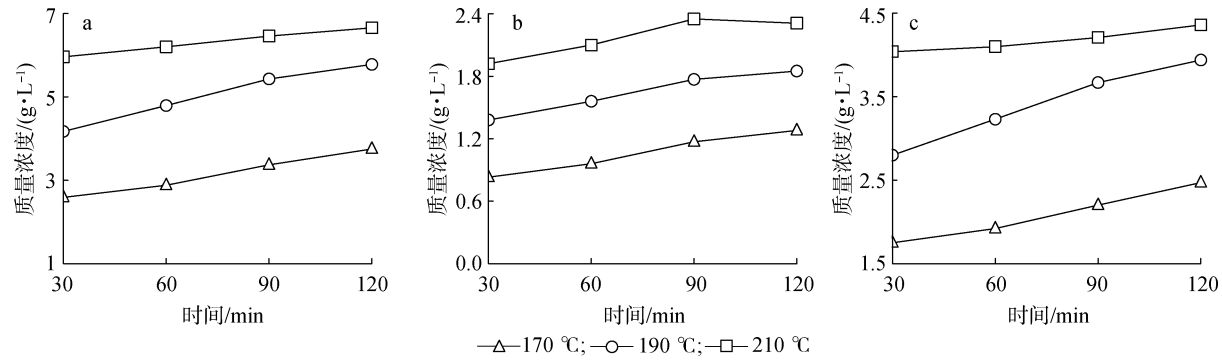


图 1 温度、时间对预水解液中固形物的影响

Fig. 1 The effect of temperature and time on solid content in prehydrolysis liquor



a. 总木质素 total lignin; b. Klason 木质素 Klason lignin; c. 酸溶木质素 acid soluble lignin

图 2 温度、时间对预水解液中木质素的影响

Fig. 2 The effect of temperature and holding time on lignin content in prehydrolysis liquor

2.1.3 糖

2.1.3.1 总糖 图 3(a)为总糖质量浓度与预水解温度和时间关系,总糖为木糖和葡萄糖之和。由图可知,170 ℃ 条件下,总糖质量浓度随时间延长略有增加;190 ℃ 条件下,总糖质量浓度随时间延长急剧降低;210 ℃ 条件下,总糖质量浓度随时间延长逐渐趋于稳定。较高温条件下,总糖质量浓度的降低,与木糖糠醛化和假木质素的生成有关^[4]。

2.1.3.2 木糖 图 3(b)为木糖质量浓度与预水解温度和时间关系。相同预水解时间条件下,木糖质量浓度随温度的升高均有一定程度的降低。170 ℃ 条件下,木糖质量浓度随时间延长略有降低;190 ℃ 条件下,木糖质量浓度随时间延长急剧降低;210 ℃ 条件下,木糖质量浓度随时间延长逐渐趋于稳定。

2.1.3.3 葡萄糖 图 3(c)为葡萄糖质量浓度与预水解温度和时间的关系。相同预水解时间条件下,葡萄糖质量浓度随温度的升高均有一定程度的增大。170 和 190 ℃ 条件下,葡萄糖质量浓度随时间延长而增大;210 ℃ 条件下,葡萄糖质量浓度随时间延长趋于稳定。由此可见,预水解过程中,仅非结晶区纤维素可发生水解^[2]。

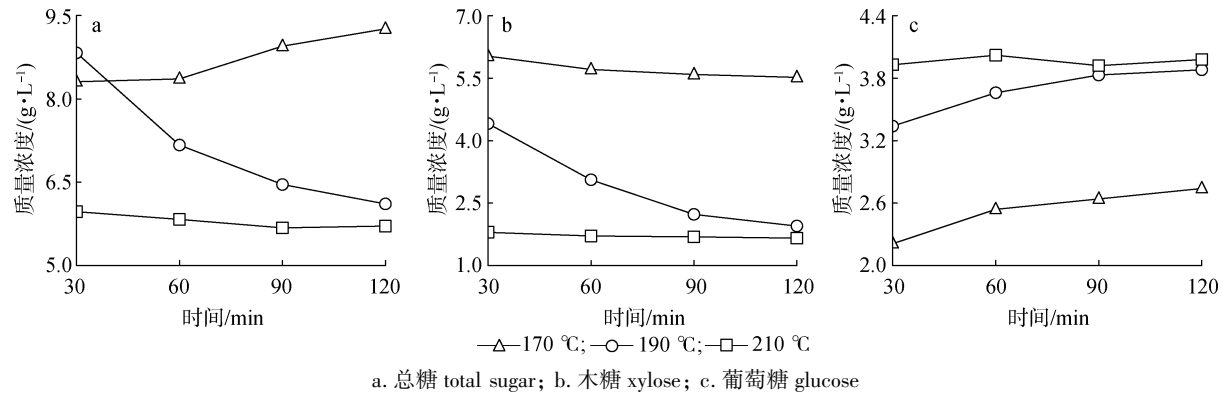


图 3 温度、时间对预水解液中糖的影响

Fig. 3 The effect of temperature and holding time on sugar content in prehydrolysis liquor

2.2 预水解液中化学组分的 P 因子调控

2.2.1 固形物 由图 4 可知,随 P 因子增加,固形物质量浓度呈指数增大。根据曲线斜率交汇处,可分为快速增长(P 因子 < 1 600)和慢速增长(P 因子 > 1 600)两个阶段。快速阶段,固形物质量浓度迅速增至 18.9 g/L(P 因子 = 1 309);慢速阶段,固形物质量浓度继续增至 27.3 g/L(P 因子 = 22 657)。由图可知,木质纤维原料中化学组分主要在快速增长阶段溶出,继续增大 P 因子,溶出有限。

2.2.2 木质素

2.2.2.1 总木质素 由图 5(a)可知,随 P 因子增加,总木质素质量浓度呈指数增大,且分为快速增长阶段(P 因子 < 3 000)和慢速增长阶段(P 因子 > 3 000)。快速阶段,总木质素质量浓度迅速增至 4.17 g/L(P 因子 = 1 926);慢速阶段,总木质素质量浓度继续增至 6.66 g/L(P 因子 = 22 657)。预水解初期以小分子木质素溶出为主;随 P 因子增加,木质素发生一定程度的碎片化,如 β -O-4 断裂等^[7],木质素进一步溶出。同时,部分降解溶出的木质素重新吸附在纤维表面^[11]。

2.2.2.2 Klason 木质素 由图 5(b)可知,随 P 因子增加,Klason 木质素质量浓度呈指数增大,且分为快速增长阶段(P 因子 < 2 700)和慢速增长阶段(P 因子 > 2 700)。快速阶段 Klason 木质素质量浓度迅速增至 1.38 g/L(P 因子 = 1 926);慢速阶段 Klason 木质素质量浓度继续增至 2.31 g/L(P 因子 = 22 657)。

2.2.2.3 酸溶木质素 由图 5(c)可知,随 P 因子增加,酸溶木质素质量浓度可分为快速增长阶段(P 因子 < 3 600)和慢速增长阶段(P 因子 > 3 600)。快速阶段,酸溶木质素质量浓度迅速增至 3.23 g/L(P 因子 = 3 214);慢速阶段,酸溶木质素质量浓度继续增至 4.36 g/L(P 因子 = 22 657)。比较图 5(b)和图 5(c)可知,杨木预水解液中木质素主要以酸溶木质素形式存在,这一结果与文献[12]研究报道一致。同时,酸溶木质素质量浓度的快速增长阶段 P 因子范围较广,可达 3 600,而

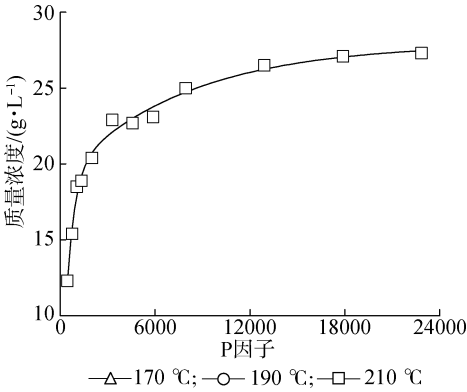


图 4 P 因子对预水解液中固形物质量浓度的影响

Fig. 4 The effect of P factor on solid content in prehydrolysis liquor

Klason 木质素对应 P 因子为 2 700。预水解过程中,杨木化学组分的不断溶出,使木质纤维微观结构发生了一定变化,产生大量开放小孔,提高了与酸性水解液介质的接触面积,促进了酸溶木质素的溶出^[13]。

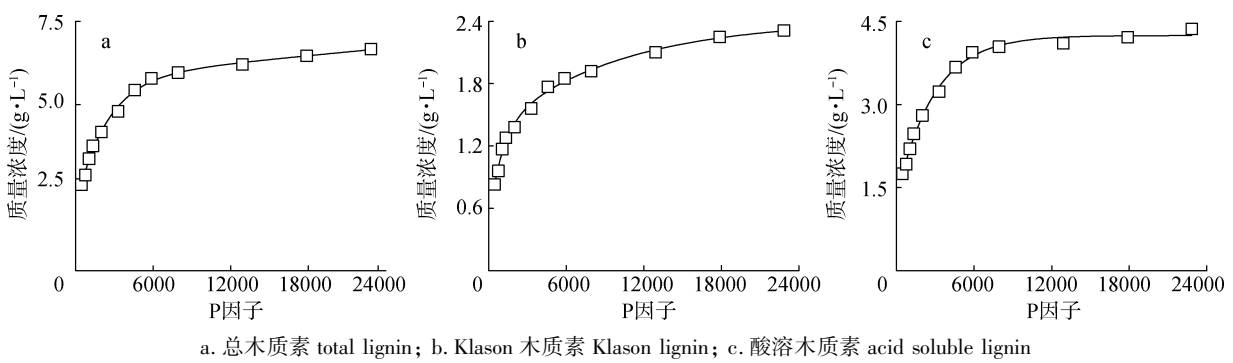


图 5 P 因子对预水解液中木质素质量浓度的影响

Fig. 5 The effect of P factor on lignin content in prehydrolysis liquor

2.2.3 糖

2.2.3.1 总糖 图 6(a)为总糖质量浓度与 P 因子的关系。由图可知,P 因子 < 1 500 时,总糖质量浓度随 P 因子增加而增大;P 因子 > 1 500 时,总糖质量浓度随 P 因子增加而减小。P 因子 = 1 309 时,总糖质量浓度达最大值,为 9.26 g/L。

2.2.3.2 木糖 由图 6(b)可知,随 P 因子增加,木糖质量浓度呈指数减小,且分为快速减小阶段(P 因子 < 3 300)和慢速减小阶段(P 因子 > 3 300)。快速阶段,木糖质量浓度迅速减至 3.06 g/L(P 因子 = 3 214);慢速阶段,木糖质量浓度继续减至 1.66 g/L(P 因子 = 22 657)。

2.2.3.3 葡萄糖 图 6(c)为葡萄糖质量浓度与 P 因子的关系。由图可知,随 P 因子增加,葡萄糖质量浓度可分为快速增长阶段(P 因子 < 2 400)和慢速增长阶段(P 因子 > 2 400)。快速阶段,葡萄糖质量浓度迅速增至 3.34 g/L(P 因子 = 1 926);慢速阶段,葡萄糖质量浓度继续增至 3.98 g/L(P 因子 = 22 657)。

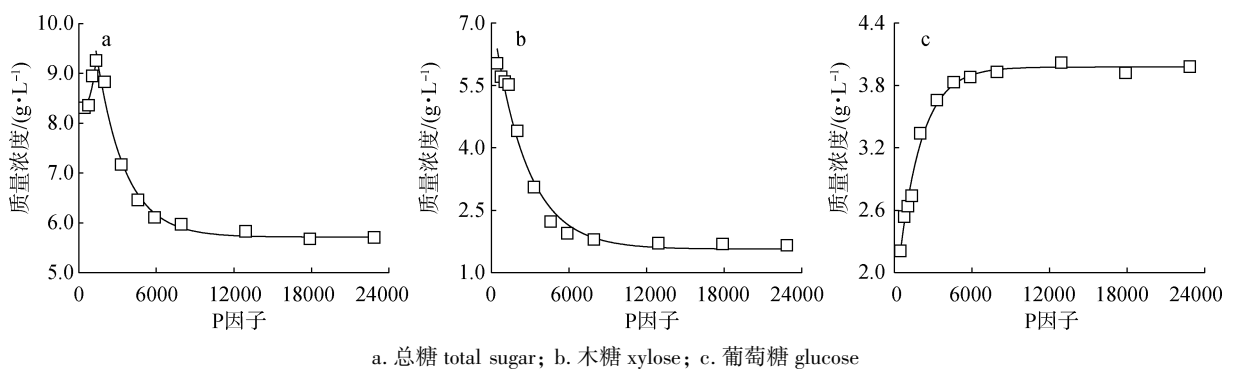


图 6 P 因子对预水解液中糖质量浓度的影响

Fig. 6 The effect of P factor on sugar content in prehydrolysis liquor

由此可见,P 因子对杨木预水解液中化学组分的质量浓度具有调控作用。固形物、总木质素、Klason 木质素、酸溶木质素和葡萄糖的质量浓度均随 P 因子的增加呈指数增大。木糖的质量浓度随 P 因子的增加呈指数减小。总糖的质量浓度在 P 因子 1 309 时达到最大值,为 9.26 g/L。

3 结论

3.1 预水解液中固形物、木质素和葡萄糖质量浓度随预水解温度升高和预水解时间延长而增大;木糖质量浓度随预水解温度升高而减小,随预水解时间延长而减小。

3.2 P 因子对杨木预水解液中化学组分的质量浓度具有调控作用。随 P 因子增加,固形物、木质素和

葡萄糖质量浓度呈指数增大;而木糖质量浓度呈指数减小。

参考文献:

- [1] 袁梅婷,冯年捷,陈楷,等. 麦草自水解过程中半纤维素和木质素的变化特性[J]. 纤维素科学与技术,2015,23(2):55-61.
- [2] TESTOVA L,BORREGA M,TOLONEN L,et al. Dissolving-grade birch pulps produced under various prehydrolysis intensities: Quality, structure and applications[J]. Cellulose,2014,21(3):2007-2021.
- [3] WANG Z J,WANG X J,JIANG J G,et al. Fractionation and characterization of saccharides and lignin components in wood prehydrolysis liquor from dissolving pulp production[J]. Carbohydrate Polymers,2015,126:185-191.
- [4] YAO K,WU Q F,AN R,et al. Hydrothermal pretreatment for deconstruction of plant cell wall: Part I. Effect on lignin-carbohydrate complex [J]. AIChE Journal,2018,64(6):1938-1953.
- [5] GIUMMARELLA N,LAWOKO M. Structural insights on recalcitrance during hydrothermal hemicellulose extraction from wood[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2017,5(6):5156-5165.
- [6] WANG Z J,WANG X J,FU Y J,et al. Saccharide separation from wood prehydrolysis liquor: Comparison of selectivity toward non-saccharide compounds with separate techniques[J]. RSC Advances,2015,5(37):28925-28931.
- [7] SHI H Q,FATEHI P,XIAO H N,et al. Optimizing the poly ethylene oxide flocculation process for isolating lignin of prehydrolysis liquor of a Kraft-based dissolving pulp production process[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,2012,51(14):5330-5335.
- [8] FATEHI P,GAO W J,SUN Y H,et al. Acidification of prehydrolysis liquor and spent liquor of neutral sulfite semichemical pulping process [J]. Bioresource Technology,2016,218:518-525.
- [9] 徐丰,杨桂花,吉兴香,等. 热水预处理过程中 P 因子对杨木半纤维素溶出效果的影响[J]. 中国造纸,2018,37(8):1-7.
- [10] SLUITER A,HAMES B,RUIZ R,et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass; NREL/TP-510-42618-2008 [G]. Golden: National Renewable Energy Laboratory,2012.
- [11] 林玲,马晓娟,黄六莲,等. 竹材预水解过程木质素迁移行为研究[J]. 林产化学与工业,2014,34(5):79-83.
- [12] 冯年捷,汪继明,谢益民,等. 杨木预水解液中木质素质量浓度的 P 因子调控作用[J]. 林产化学与工业,2018,38(4):35-40.
- [13] GONCALVES F,RUIZ H,NOGUEIRA C,et al. Comparison of delignified coconuts waste and cactus for fuel-ethanol production by the simultaneous and semi-simultaneous saccharification and fermentation strategies[J]. Fuel,2014,131:66-76.

[上接第 42 页]

1.9 作者简介(加注在论文的首尾页脚) 来稿请注明第一作者的出生年,性别(民族——汉族可省略),籍贯(含省、县),职称、学位及研究方向。如有通讯作者的,请注明职称、学位、博(硕)导等状况及专业领域。

2 投稿约定

2.1 来稿请登录本刊主页(<http://www.bce.ac.cn>)进行在线投稿,稿件书写格式按上述要求,请注明作者详细通讯地址、邮政编码及联系电话。稿件一经受理即交纳审稿费。稿件处理结果在 3 个月内通知作者。

2.2 稿件经编辑部初审后送 1~2 位专家审阅,之后编辑部将审稿意见反馈给作者,对于拟发表的稿件,作者应根据审稿人和编辑部的意见对稿件进行修改,在指定时间内修回,同时提供电子文档,交纳版面费。修改后的稿件统一由主编终审后再排版印刷(稿件一经发排,不得擅自修改或变更作者署名,且一般不得对文稿进行增删)。来稿一经发表,即按篇酌付稿酬,并赠送当期期刊 2 册。

2.3 所有稿件均需提供“版权转让协议书”,内容包括:文章题名、作者姓名及其排序,无泄密情况,无一稿多投;若为基金项目请给出项目名称及编号(加注在论文的首尾页脚)。

2.4 来稿文责自负,请勿一稿多投。编辑部对来稿有权作技术性和文字修饰,但实质性内容的修改须征得作者同意。

2.5 凡本刊发表的文章将有可能进入国内外相关数据库并在互联网上运行,其作者著作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如作者不同意将文章编入相关数据库,请在来稿时声明,本刊将做适当处理。

3 编辑部联系方式

地址:210042 南京市锁金五村 16 号 林化所内《生物质化学工程》编辑部;电话:(025) 85482492;传真:(025) 85482492;E-mail:bce@vip.163.com;<http://www.bce.ac.cn>。

《生物质化学工程》编辑部