

硫酸催化蔗髓半纤维素的水解条件研究*

Research of Sulfuric Acid Catalyzed Hydrolysis of Bagasse Pith Hemicellulose

肖代俊, 杨登峰, 黄志民, 黄日波**

XIAO Dai-jun, YANG Deng-feng, HUANG Zhi-min, HUANG Ri-bo**

(广西科学院工业生物技术中心, 广西南宁 530007)

(Guangxi Industrial Bio-Technology Research Center, Guangxi Academic of Science, Nanning, Guangxi, 530007, China)

摘要: 用硫酸作催化剂水解蔗髓木质纤维素, 考察不同催化剂用量、水解液固比、水解时间以及温度对蔗髓水解生成木糖、葡萄糖、阿拉伯糖和糠醛的影响。结果确定出蔗髓稀酸水解处理的最佳水解条件是: 催化剂用量 130%、液固比 20 水解温度 120℃, 时间 20min, 在此条件下, 木糖产率 23.06%, 葡萄糖产率 1.97%, 阿拉伯糖产率 0.85%, 糠醛产率 2.34%。

关键词: 水解 半纤维素 蔗髓 硫酸

中图分类号: O621.25 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2008)02-0181-03

Abstract Experimental trials of sulfuric acid catalyzed bagasse pith hemicellulose hydrolysis were conducted. Different hydrolysis conditions were tested and the best hydrolysis conditions were developed as 130% catalyst loading, the ratio of solid to liquid was 20, the temperature was 120℃ and the hydrolysis time was 20min. With these conditions, 23.06% yield of xylose, 1.97% yield of glucose, 0.85% yield of arabionose and 2.34% yield of furfural were achieved respectively.

Key words hydro lysis, hemicellulose, bagasse pith, sulfuric acid

蔗渣是甘蔗制糖工业的主要副产品, 是丰富而廉价的再生资源。蔗渣的主要成分是纤维素 32%~48%、半纤维素 19%~24%、木质素 23%~32%, 被广泛应用于造纸和食品工业^[1]。最近研究表明蔗渣还可以用于生产高附加值的乙醇和甲烷等能源物质, 以及糠醛和有机酸等化学原材料^[2]。稀酸水解是蔗渣生产能源物质或化学原材料实现木质纤维素组分分离利用的最常用的预处理手段之一^[3]。Gam ez 等^[4]用 2%、4% 和 6% 的磷酸在 100℃、液固比 (V/W, 酸液和蔗渣的比例) 为 8 的条件下水解蔗渣 5h, 最高得到约 12% 的木糖产率 (木糖与蔗渣的质量比); Silva 等^[5]用 7%~13% 的硫酸在 121℃、液固比为 10 的条

件下水解蔗渣 10~30min, 得到最高 22.7% 的木糖产率; Carvalho 等^[6]用 7%~13% 的磷酸在 120~160℃、液固比为 10 的条件下水解 20~60min, 最高得到约 20% 的木糖产率。这些蔗渣稀酸水解处理的条件相差很大, 尤其是酸的浓度从 2%~13% 不等, 处理时间也从 10min 到数小时不等, 缺少一个比较系统的筛选温度、酸催化剂用量 (酸与蔗渣的质量比) 以及液固比等水解条件的最佳工艺条件。蔗髓作为蔗渣被用于造纸后的剩余部分, 其组分与蔗渣相似。为此, 我们用硫酸作催化剂研究蔗髓半纤维素的水解条件, 考察催化剂用量、水解液固比、水解时间以及温度对蔗髓水解生成木糖、葡萄糖、阿拉伯糖和糠醛的影响, 确定蔗髓稀酸水解处理的最佳工艺条件。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

高效液相色谱仪, 配 2414 示差检测器 (美国 Waters 公司出品); DU800 紫外可见分光光度计 (美国 Beckman 公司出品); HV E-50 高压灭菌锅 (日本

收稿日期: 2007-08-23

修回日期: 2008-01-22

作者简介: 肖代俊 (1978-), 男, 硕士, 主要从事生物质能源相关方面的研究工作。

* 国家自然科学基金项目 (20666002) 和广西科技攻关项目 (桂科攻 0537012 0630003A2) 资助

** 通讯作者。

Hirayama公司出品)。

蔗髓取自广西思源酒业糖厂,水为超纯水,电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}@ 25^\circ\text{C}$;阿拉伯糖含量大于 9%,购于捷瑞生物工程公司,其它药品均为分析纯

1.2 方法

1.2.1 蔗髓酸水解和产物检测

取 1g 干蔗髓与稀硫酸混匀,于高压灭菌锅加热。加热完毕将水解液冷却至室温(水解液重复利用实验则将水解液过滤,滤液中再加入 1g 蔗髓,混匀后在灭菌锅中加热,如此反复至所需次数)。用碳酸钙调节 pH 值至 7 左右,过滤,滤液浓缩,所得固体溶于 20% 乙醇水溶液,溶液经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤后用高效液相色谱仪检测木糖、葡萄糖和阿拉伯糖(使用 Waters carbohydrate 柱,恒定柱温 30°C ,恒定流速为 1 ml/min ,流动相为 80% 的乙腈水溶液,示差检测器)。用外标法对木糖、葡萄糖和阿拉伯糖进行定量分析^[5];用紫外可见分光光度计(250 nm)检测糠醛,并用外标法对其进行定量分析^[4]。

1.2.2 影响蔗髓酸水解的各种条件考察

影响蔗髓硫酸水解的因素主要有催化剂的用量、液固比、水解的时间和温度。我们采用单因素试验方法对以上 4 个影响蔗髓酸水解的条件依次进行考察,并筛选出最佳水解工艺条件。

木质纤维素的水解往往需要较多的酸,并产生大量的废水,这样既不经济又不利于环境保护。因此,我们尝试将水解所得的液体(水解产物和酸的水溶液)多次用于蔗髓水解,考察重复利用的效果

2 结果与分析

2.1 不同催化剂用量对稀酸水解蔗髓的影响

水解液固比为 20 水解温度 120°C 时,不同催化剂用量对稀酸水解蔗髓 20min 的结果(表 1)显示,当硫酸用量为 130% 时,水解所得的木糖、葡萄糖和糠醛都达到最大值,而阿拉伯糖则在催化剂用量为 70% 时达到最大值。

表 1 不同的催化剂用量对稀酸水解蔗髓的影响结果

Table 1 Bagasse pith hydrolysis were conducted with different catalyst loading

编号 No.	催化剂 Catalyst loading (%)	木糖 Xylose (g)	葡萄糖 Glucose (g)	阿拉伯糖 Arabionose (g)	糠醛 Furfural (g)
1	70	0.1685	0.0223	0.0100	0.0078
2	100	0.1695	0.0203	0.0076	0.0065
3	130	0.2306	0.0344	0.0094	0.0234
4	170	0.1713	0.0203	0.0095	0.0106
5	200	0.1413	0.0234	-	0.0080

- : 未检测到。 - : Not detected.

2.2 不同液固比对稀酸水解蔗髓的影响

催化剂用量为 130%、水解温度 120°C 、水解时间 20min 时,不同液固比对稀酸水解蔗髓的影响结果(表 2)显示,酸液的体积为 10ml 20ml 和 30ml 时,木糖的量都较多 ($0.2119 \sim 0.2306 \text{ g}$),随后随着酸液体积增加,木糖的量显著减少了 (0.1698 g),糠醛的量则基本遵循着酸浓度变小则其量逐渐减少的规律。所以,可以选取液固比 20 为最佳水解条件。

表 2 不同液固比对稀酸水解蔗髓的影响结果

Table 2 Bagasse pith hydrolysis were conducted with different ratio of solid to liquid

编号 No.	液固比 Ratio of liquid to solid ($\text{V} \cdot \text{W}^{-1}$)	木糖 Xylose (g)	葡萄糖 Glucose (g)	阿拉伯糖 Arabionose (g)	糠醛 Furfural (g)
1	10	0.2159	0.0377	0.0093	0.0283
2	20	0.2306	0.0344	0.0094	0.0234
3	30	0.2119	0.0172	0.0104	0.0190
4	40	0.1973	0.0256	0.0103	0.0195
5	50	0.1698	0.0134	0.0084	0.0161

2.3 不同水解时间对稀酸水解蔗髓的影响

催化剂用量为 130%、液固比 20 水解温度为 120°C 时,不同水解时间对稀酸水解蔗髓的影响结果(表 3)显示,随着水解时间增加,水解产物逐渐增多,在水解 20min 时达到最大值,再增加水解时间反而导致所得的产物减少;葡萄糖例外。因此,我们选取水解 20min 作为下一步实验的条件。

表 3 不同水解时间对稀酸水解蔗髓的影响结果

Table 3 Bagasse pith hydrolysis were conducted with different time

编号 No.	时间 Time (min)	木糖 Xylose (g)	葡萄糖 Glucose (g)	阿拉伯糖 Arabionose (g)	糠醛 Furfural (g)
1	10	0.1643	0.0197	0.0079	0.0146
2	20	0.2306	0.0197	0.0085	0.0234
3	30	0.1712	0.0217	0.0086	0.0123
4	40	0.1596	0.0183	0.0087	0.0105
5	50	0.1585	0.0248	-	0.0098

- : 未检测到。 - : Not detected.

2.4 不同温度对稀酸水解蔗髓的影响

选取水解液固比 20 水解时间 20min 催化剂用量 130% 的水解条件,考察不同温度对稀酸水解蔗髓影响的结果(表 4)显示,随着温度升高,水解所得的木糖量先是增加,在 120°C 达到最高值后便开始减少;葡萄糖、阿拉伯糖和糠醛则是随着温度升高一直增加。这说明温度的升高有利于蔗髓半纤维素水解为各种单糖,木糖含量在 130°C 以后不增加反下降可能是因为酸的催化下有较多的木糖脱水生成了糠醛。

2.5 水解液重复利用实验

将水解所得酸液重复利用于蔗髓水解的实验结

果(图 1)显示,第一次重复使用后的酸液中的水解产物浓度较之前大大提高,3次重复使用酸液后得到约 23.09g/L 的木糖浓度,但是更多次的使用后,产物浓度却增加得有限

表 4 温度对稀酸水解蔗髓的影响结果

Table 4 Bagasse pith hydrolysis were conducted with different temperature

编号 No.	温度 Temperature (°C)	木糖 Xylose (g)	葡萄糖 Glucose (g)	阿拉伯糖 Arabionose (g)	糠醛 Furfural (g)
1	110	0.1507	0.0115	0.0070	0.0128
2	120	0.2306	0.0197	0.0085	0.0234
3	130	0.1880	0.0342	0.0099	0.0251
4	135	0.1806	0.0373	0.0118	0.0259

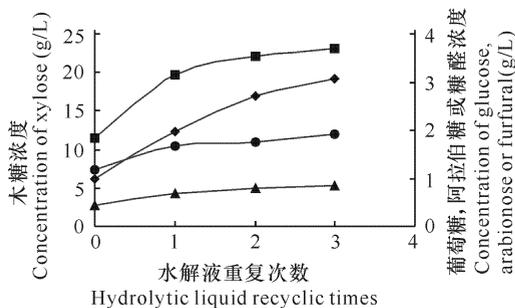


图 1 水解液重复利用试验结果

Fig. 1 Bagasse pith hydrolyzed by recycling hydrolytic liquid

■: 木糖, ◆: 葡萄糖, ▲: 阿拉伯糖, ●: 糠醛
-■-: Xylose, -◆-: Glucose, -▲-: Arabionose, -●-: Furfural.

3 讨论

稀酸水解预处理木质纤维素是生物质原料分离利用的最常用手段之一。在众多常见和易得的无机强酸中,硫酸因其廉价、高温下相对稳定而成为人们进行半纤维素催化水解时的首选。Carvalho等^[7]的实验也表明,硫酸是使得水解液中可发酵糖浓度最大、发酵抑制物较少的酸之一。所以,本实验用硫酸作为蔗髓半纤维素水解的催化剂。为了降低预处理的成本,最近人们发展了稀酸超粉碎预处理技术^[2,3]。蔗髓是蔗渣用于造纸后的剩余部分,颗粒细小,与普通蔗渣相比,可以在水解时和水解液有更大的接触面积,可以在简单和低成本条件下得到好的水解结果

本实验系统考察不同催化剂用量、水解液固比、水解时间以及温度对蔗髓水解生成木糖、葡萄糖、阿拉伯糖和糠醛的影响。由于糖在酸催化下会脱水生成醛和有机酸等副产物,过大的催化剂用量反而会导致水解所得的糖大量消耗,因此只有适当的催化剂用量才能得到更多水解产物,只有合适的液固比和水解温

度才能生成更多的糖。本实验最后在 130% 的催化剂用量、液固比为 20 在 120°C 下水解 20min 的条件下得到木糖产率 23.06%,葡萄糖产率 1.97%,阿拉伯糖产率 0.83%,糠醛产率 2.34%。这其中的催化剂用量、水解温度和时间与 Silva等^[5]的报道几乎完全一致,他们采用液固比为 10 的水解条件得到 22.7% 糖产率,本实验的条件下最高得到的木糖产率稍高。另外,如果水解液是用来进行发酵,糖的浓度越大就越有利,因此要尽可能选取小的液固比来水解。木质纤维素的水解预处理往往需要较多的酸,并产生大量的废水。本实验尝试将水解所得酸液重复利用于蔗髓水解,这样不仅可以节省成本、减少污染,还可以大大提高水解产物的浓度。本实验结果显示,第一次重复使用后的酸液中的水解产物浓度较之前大大提高,3次重复使用酸液后得到约 23.09g/L 的木糖浓度,但是更多次的使用后,产物浓度却增加得有限。

本次实验采用的是单因素实验方法,只能相对粗略地确定最佳水解条件,还需要在此基础上进行多因素正交实验才能得到更加准确的水解条件。

参考文献:

- [1] 梁坤,谭京梅,孙可伟.甘蔗渣的综合利用现状及展望[J].中国资源综合利用,2003(5): 26-29.
- [2] Corma A, Iborra S, Veltz A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals [J]. Chemical Review, 2007, 107(6): 2411-2502.
- [3] Tony B. Biomass for energy [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, 86: 1755-1768.
- [4] Gamez S, Ramirez J A, Garrote G, et al. Manufacture of fermentable sugar solutions from sugar cane bagasse hydrolyzed with phosphoric acid at atmospheric pressure [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004, 52(13): 4172-4177.
- [5] Silva S S, Matos Z R, Carvalho W. Effects of sulfuric acid loading and residence time on the composition of sugarcane bagasse hydrolysate and its use as a source of xylose for xylitol bioproduction [J]. Biotechnology Progress, 2005, 21(5): 1449-1452.
- [6] Carvalho W, Silva S S, Santos J C, et al. Xylitol production by Ca-alginate entrapped cells: comparison of different fermentation systems [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2003, 32: 553-559.
- [7] Carvalho W, Batista M A, Canilha L, et al. Sugarcane bagasse hydrolysis with phosphoric and sulfuric acids and hydrolysate detoxification for xylitol production [J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2004, 79: 1308-1312.

(责任编辑: 邓大玉)