

离子液体中玉米秸秆的酸催化转化研究

于广益 魏刚 乔宁 张元晶*

(北京化工大学 材料科学与工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 采用玉米秸秆为原料, 分别以水、离子液体为溶剂, 常规、微波法为辅助加热手段, 设计了不同的木质纤维素酸催化预处理方案, 以还原糖收率为指标, 结果表明以微波加热、离子液体为溶剂的方案为最优。考察了不同种类的酸催化剂、酸质量分数、加热温度、秸秆与离子液体质量比、补水量等因素对秸秆催化转化过程的影响, 从而确定了最佳工艺条件为: 以离子液体 [Bmim]Cl 为溶剂, 质量分数 0.5% H_2SO_4 为催化剂, 秸秆与离子液体质量比 0.08, 补水量与秸秆质量比 0.2, 于 150 °C 下微波辅助加热。

关键词: 离子液体; 微波; 木质纤维素水解

中图分类号: TQ352.78

引言

生物质资源是一种符合可持续发展要求的可再生资源, 正在逐渐受到人们的关注^[1]。木质纤维素作为最丰富、最廉价的生物质资源之一, 可通过生物或化学途径将其转变为大宗化学品和多种生物基燃料^[2], 如生物柴油、乙醇、丁醇等, 被认为是一种替代化石能源、缓解能源危机的有效途径。

天然生物质中的木质纤维素由于结晶度高, 存在分子间与分子内的氢键、范德华力的作用及木质素的保护作用, 致使试剂对纤维素的可及度低, 因此纤维素不溶于大多数溶剂, 这成为纤维素转化利用中的最大瓶颈之一^[3]。常用的木质纤维素预处理方法有酸水解法^[4]和酶解法^[5]。酸水解法即在高温高压下用酸处理纤维素, 此法对设备有较高要求, 且能耗高; 酶解法即使用纤维素酶在适当温度和 pH 值下处理纤维素, 此法存在酶活性低、难回收、周期长、成本高等问题。

离子液体作为一种新型的绿色溶剂, 具有极低的蒸汽压、强极性、易被氧化、对无机和有机化合物有良好的溶解性、对绝大部分试剂稳定以及可循环使用等优点^[6]。自从 Swatloski 等^[7]发现离子液体

能够溶解纤维素以来, 国内外在利用离子液体溶解纤维素方面开展了许多研究工作^[8-11], 为纤维素的溶解和均相转化过程开辟了一条新途径。

本文采用玉米秸秆作为原料, 对木质纤维素进行酸催化转化, 研究了不同预处理方案对秸秆水解的影响, 考察了离子液体作为溶剂条件下加热方式对木质纤维素转化的作用, 优化了秸秆的预处理工艺。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

N-甲基咪唑、氯代正丁烷、氢氧化钠、苯酚、硫酸钠、酒石酸钾钠, 分析纯, 北京化学试剂厂; 硝基水杨酸, 分析纯, 硫酸, 98%, 北京化工厂; 玉米秸秆取自山东, 粉碎至长度为 3~5 cm, 在压力 1.4~2.0 MPa 下蒸汽爆破 3~10 min。

MM721NG1-PW 美的微波炉, 顺德微波电器工业厂; 721S 型可见分光光度计, 上海精密科学仪器厂; 真空干燥箱, 苏州江东精密仪器有限公司; 离心机, 曦玛离心机(上海)有限公司; SDT1-R215 旋转蒸发仪, 郑州恒岩仪器有限公司。

1.2 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 ([Bmim]Cl) 离子液体的制备

将 N-甲基咪唑和氯代正丁烷按物质的量比 1:1 在 70 °C、氮气氛围下反应 48 h, 再经乙酸乙酯洗涤, 旋转蒸发提纯, 真空干燥至恒重, 得到最终产物。

1.3 离子液体中酸催化水解

秸秆的离子液体相水解反应在密闭恒压的环境

收稿日期: 2013-09-03

基金项目: 国家“863”计划(2009AA03Z802/2009AA03Z803)

第一作者: 男, 1989年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: yjzhang@mail.buct.edu.cn

下进行。在反应容器中按一定比例加入真空干燥过的离子液体([Bmim]Cl)和烘干的秸秆,再加入适量水和酸催化剂,密封后加热到150℃,保持2h(在预热样品中加入酸的时间为反应时间零点)。反应过程中采用电磁搅拌,搅拌速度控制在300 r/min,如发现秸秆溶解效果不佳或是没有单糖产生,可以适当增大转速(<600 r/min)。反应结束后,取一定量的水解液用适量水稀释,稀释后的溶液用于检测还原糖含量。

1.4 产物的分析方法

1.4.1 水解液中还原糖得率的计算

本实验中的还原糖得率(TRS)采用3,5-二硝基水杨酸比色法(DNS)测定^[12](当以葡萄糖为标准品时,由于实际产物中糖种类较多,所以公式(1)中以系数0.9来修正测得的还原糖质量),最后将测得还原糖占总秸秆的质量分数作为衡量标准。

$$y_{\text{TRS}} = \frac{m_1 n}{m_2} \times 0.9 \times 100\% \quad (1)$$

其中, y_{TRS} 为还原糖得率, m_1 为测得还原糖质量, n 为稀释倍数, m_2 为秸秆样品质量。

1.4.2 秸秆成分分析

将秸秆先后用2 mol/L HCl、72% H₂SO₄水解再灰化,测定各步反应中秸秆失重,得出纤维素、半纤维素及木质素的含量^[13],秸秆成分如表1所示。

表1 秸秆的成分组成

Table 1 Composition of the raw material

成分	质量分数/%	成分	质量分数/%
纤维素	44.50	半纤维素	42.18
木质素	10.42	其他	2.90

2 结果与讨论

2.1 秸秆酸水解实验方案的比较

表2为通过变换不同体系以及不同加热方式得到的6组不同实验方案,每个实验方案下进行6组平行实验得到最大还原糖得率以及到达最大还原糖得率所需的时间。

从1、4组的比较和2、3组的比较可以看出预处理秸秆过程中离子液体体系有较高的还原糖得率,明显优于水体系;而1、3组比较和2、4组比较可以看出,微波加热的方式与传统加热方式相比不但能大大缩短反应所需的时间,而且还能有效提高还原糖得率,最终的还原糖得率能达到35.5%。又如第

5组实验数据所示,如果在离子液体后再进行水中水解可以进一步提高还原糖得率至40.7%。第6组实验数据显示,离子液体和水的混合体系并没有优势,还原糖得率仅为25.1%。

表2 不同实验方案下秸秆的水解情况

Table 2 Hydrolysis of straw in different ways

实验方案	溶剂	加热方式	时间/min	$y_{\text{TRS}}/\%$
1	离子液体	微波	7	35.5
2	水	常规	240	19.8
3	离子液体	常规	120	30.5
4	水	微波	45	24.4
5 ^{a)}	离子液体+水	微波	7+45	40.7
6 ^{b)}	水+离子液体	微波	45	25.1

a—先在离子液体中处理7 min,再在水相体系中处理45 min;b—
在离子液体、水体积分数各50%的混合体系中直接处理

在[Bmim]Cl离子液体作溶剂的体系里,其中的Cl⁻和纤维素大分子链中羟基上的氢原子形成氢键作用,使其氢键网络被打断,纤维素链完全暴露在H⁺的进攻中,所以反应速率较快,且有较大的还原糖收率^[14]。

采用微波辐射加热水解所得到的还原糖收率明显增大,可能是因为微波辐射加热不依赖温度梯度的推动,体系受热均匀,且大分子的离子液体能更好吸收微波,致使升温迅速,还原糖收率有所升高^[15]。因此,在[Bmim]Cl离子液体介质中用微波辐射加热能够促进秸秆的酸水解。

在反应结束后一部分纤维素并未水解,但是结晶度明显降低,并且结构变得疏松,所以再进行水中水解可以进一步提高还原糖得率。

2.2 不同因素对秸秆水解的影响

在2.1节实验方案确立的基础上,即在离子液体体系中,采用微波加热的方式,考察不同种酸催化剂、酸质量分数、温度、秸秆与离子液体质量比、补水量对实验的影响。

2.2.1 催化酸种类

离子液体为溶剂、微波加热、反应温度150℃、酸质量分数0.5%、秸秆与离子液体质量比0.08、补水与秸秆质量比0.2的条件下,使用不同种酸催化剂(H₂SO₄、HCl、HNO₃、H₃PO₄),计算秸秆酸水解能得到的最大还原糖的得率,表3为采用以上4种酸作为催化剂的实验方案,每种实验方案下进行6组平行实验得到最大还原糖得率以及到达最大还原糖

得率所需的时间。

以 H_2SO_4 为催化剂时可以在较短时间内获得较高的最终还原糖得率。HCl 的效果与 H_2SO_4 相似, 但是由于反应体系温度较高, HCl 易挥发且一般 HCl 以 36% 的浓盐酸方式储存, 作为催化剂会为体系带来过量的水。HNO₃ 与 H_3PO_4 效果次之, 可能是由于 HNO₃ 有较强氧化性造成部分还原糖发生了副反应, 而 H_3PO_4 本身为弱酸, 提供 H^+ 的能力不强。最终选择了 H_2SO_4 作为实验的催化剂。

表 3 不同种类酸催化秸秆的水解

Table 3 Hydrolysis of straw using different acid catalysts

实验方案	酸种类	时间/min	$y_{TRS}/\%$
1	HCl	7	34.4
2	HNO ₃	8	26.7
3	H ₂ SO ₄	5	35.5
4	H ₃ PO ₄	210	28.6

2.2.2 硫酸质量分数

在离子液体中微波加热, 加入不同质量分数的 H_2SO_4 作催化剂, 反应温度 150 °C, 秸秆与离子液体质量比 0.08, 补水与秸秆质量比 0.2 条件下, 完成 3 组平行实验, 计算秸秆酸水解的最终还原糖得率随时间变化。在图 1 中可以看到当硫酸质量分数较低时, 随着硫酸质量分数升高还原糖得率明显增大, 且在硫酸的质量分数为 0.5% 时有较高的最终得糖率, 当硫酸质量分数大于 3% 时得糖率只有其一半左右。这是因为酸提供的 H^+ 在反应过程中作为催化剂存在, 在酸的质量分数为 0.5% 左右时有较高活性, 能够有效的促进木质纤维素水解。

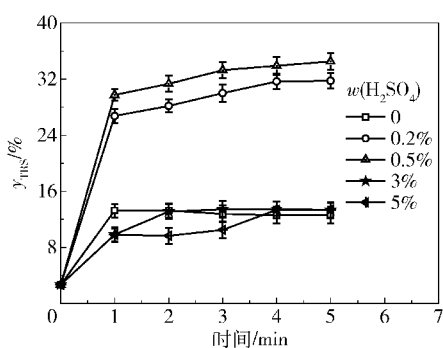


图 1 酸质量分数对还原糖得率的影响

Fig. 1 Influence of acidity on reducing sugar concentration

2.2.3 微波加热温度

在离子液体中微波加热, 加入 0.5% H_2SO_4 作催化剂、秸秆与离子液体质量比 0.08、补水与秸秆质

量比 0.2 条件下, 完成 6 组平行实验, 考察加热温度对秸秆酸水解制备还原糖的影响, 结果如图 2 所示。其中温度为 150 °C 时有最大还原糖得率 (35.5%)。当反应温度低于 70 °C 时, 低温不足以使纤维素的晶体结构产生破坏, 还原糖收率相对较低。随后, 随着反应温度的逐步升高, 还原糖收率随之逐渐增大。当反应温度高于 100 °C 后, 还原糖收率随着反应温度升高而迅速增大, 这表明纤维素明显地发生了水解。但离子液体高于 170 °C 时易发生分解, 且温度太高秸秆易发生碳化, 因此秸秆水解的最佳反应温度为 150 °C。

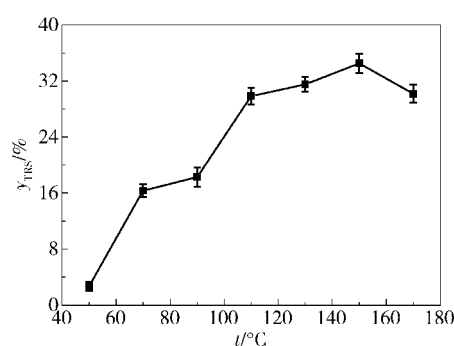


图 2 温度对还原糖得率的影响

Fig. 2 Influence of temperature on reducing sugar concentration

2.2.4 秸秆与离子液体固液比

在离子液体中微波加热, 加入质量分数 0.5% H_2SO_4 作催化剂, 反应温度 150 °C, 补水与秸秆的质量比 0.2 条件下, 采用不同的秸秆与离子液体质量比, 完成 6 组平行实验, 计算秸秆酸水解最终还原糖得率。如图 3 所示, 随着加入秸秆的量的增加, 在秸秆与离子液体的质量比为 0.08 处出现临界点, 小于临界点并无明显变化, 而大于该临界点以后最终得糖率明显减小, 说明秸秆质量比为

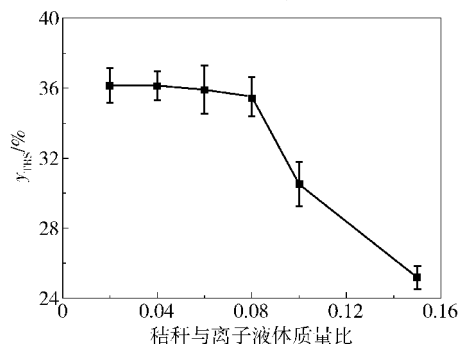


图 3 秸秆与离子液体质量比对还原糖得率的影响

Fig. 3 Influence of straw/[Bmim]Cl mass ratio on reducing sugar concentration

0.08 是该离子液体作为溶剂能承受的最大反应物量。

2.2.5 补水量

在离子液体中微波加热,加入 0.5% H_2SO_4 作为催化剂,反应温度 150 $^{\circ}C$,秸秆与离子液体质量比 0.08,不同补水条件下,完成 6 组平行实验,计算秸秆酸水解的最终还原糖得率如图 4 所示。在补水与秸秆质量比为 0.2 时有最大还原糖得率,而在补水较小的情况下,也能获得较高的还原糖得率,即使未补水的情况下也能获得近 25% 的高还原糖得率。这是因为在该体系中,单糖、二糖等低聚糖发生脱水生成 5-羟甲基糠醛(HMF)等物质^[10],从而带来水,而加入适量的水可以作为反应物并减少副反应的发生。但是随着补水量的增加,还原糖得率急剧下降,这是由于过量的水破坏了离子液体体系并使原本高聚糖之间已经展开的氢键重新形成,使水解难以进行。

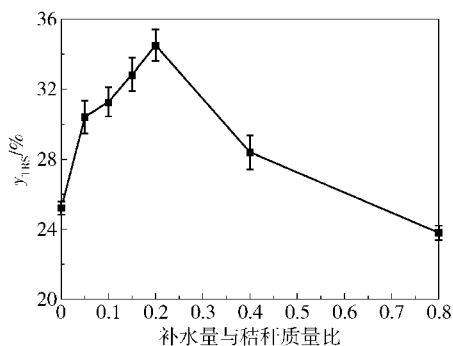


图 4 补水量对还原糖得率的影响

Fig. 4 Influence of water/straw mass ratio on reducing sugar concentration

3 结论

(1) 离子液体作为溶剂存在,可有效地促进秸秆酸水解,而离子液体本身并未参与反应。

(2) 在离子液体中,以微波加热的方式进行秸秆水解,还原糖收率可达 35.5%,与以水为溶剂、常规加热预处理方法相比秸秆还原糖收率提高了 15.7%。

(3) 本实验中确定的秸秆酸催化转化最佳工艺条件为:常压条件下在密闭容器中,以自制离子液体[Bmim]Cl为溶剂,质量分数为 0.5%的 H_2SO_4 做催化剂,秸秆与离子液体质量比为 0.08,体系补水与秸秆质量比为 0.2,微波辅助加热至 150 $^{\circ}C$ 。

参考文献:

- [1] Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, et al. The path forward for biofuels and biomaterials[J]. Science, 2006, 311(5760): 484-489.
- [2] Xiao J, Shen L H, Zhang Y N, et al. Integrated analysis of energy, economic, and environmental performance of bio-methanol from rice straw in China[J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(22): 9999-10007.
- [3] 翟蔚, 陈洪章, 马润宇. 离子液体中纤维素的溶解及再生特性[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2007, 34(2): 140-143.
Zhai W, Chen H Z, Ma R Y. Structural characteristics of cellulose after dissolution and regeneration from the ionic liquid [BMIM]Cl[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science, 2007, 34(2): 140-143. (in Chinese)
- [4] 张元晶, 魏刚, 张小冬, 等. 木质纤维素生物质预处理技术研究现状[J]. 中国农学通报, 2012, 28(11): 272-277.
Zhang Y J, Wei G, Zhang X D, et al. Status in pretreatment technologies of lignocellulosic biomass[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2012, 28(11): 272-277. (in Chinese)
- [5] de Vyver S V, Geboers J, Jacobs P A, et al. Recent advances in the catalytic conversion of cellulose[J]. Chem Cat Chem, 2011, 3(1): 82-94.
- [6] 杜伟燕, 李娜, 王寿江. 不同离子液体反应介质在生物催化中的应用研究进展[J]. 化学通报, 2012, 75(9): 780-814.
Du W Y, Li N, Wang S J. Progress on biocatalytic reaction in various ionic liquid mediums[J]. Chemistry Online, 2012, 75(9): 780-814. (in Chinese)
- [7] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(18): 4974-4975.
- [8] Corma A, Iborra S, Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals[J]. Chem Rev, 2007, 107(6): 2411-2502.
- [9] 郭立颖, 史铁钧, 李忠. 两种咪唑类离子液体对杉木的溶解性能[J]. 化工学报, 2008, 59(5): 1299-1304.
Guo L Y, Shi T J, Li Z. Solubilities of two kinds of imidazolium ionic liquids for fir powder[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2008, 59(5): 1299-1304. (in Chinese)
- [10] 荣真, 陈响, 唐世君. 离子液体溶解法分离废弃涤纶混纺织物[J]. 纺织学报, 2012, 33(8): 24-29.

- Rong Z, Chen Y, Tang S J. Components separation of waste polyester-cotton blended textile with ionic liquid dissolving method [J]. *Journal of Textile Research*, 2012, 33(8): 24–29. (in Chinese)
- [11] 赵地顺, 刘猛帅, 李贺, 等. 离子液体对纤维素溶解性能的研究进展[J]. *材料导报*, 2011, 25(6): 84–88.
- Zhao D S, Liu M S, Li H, et al. The development of cellulose in ionic liquids[J]. *Materials Review*, 2011, 25(6): 84–88. (in Chinese)
- [12] 孙伟伟, 曹维强, 王静. DNS 法测定玉米秸秆中总糖[J]. *食品研究与开发*, 2006, 27(6): 120–123.
- Sun W W, Cao W Q, Wang J. Colorimetric determination of water-soluble total sugar in corn stalk with 3, 5-dinitrosalicylic acid[J]. *Food Research and Development*, 2006, 27(6): 120–123. (in Chinese)
- [13] 中国轻工业联合会. GB/T 2677.10—1995 造纸原料综纤维素含量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- China National Light Industry Council. GB/T 2677.10—1995 Fibrous raw material—Determination of holocellulose[S]. Beijing: China Standard Press, 1995. (in Chinese)
- [14] Zhang Y T, Du H B, Qian X H. Ionic Liquid-Water Mixtures: Enhanced K_w for Efficient Cellulosic Biomass Conversion[J]. *Energy Fuels*, 2010, 24(4): 2410–2417.
- [15] de la Hoz A, Díaz-Ortiz Á, Moreno A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects [J]. *Chem Soc Rev*, 2005, 34(2): 164–178.

Hydrolysis of straw in ionic liquids with acid catalysts

YU GuangYi WEI Gang QIAO Ning ZHANG YuanJing

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: With water/ionic liquid mixtures of different compositions as solvents and corn straw as the raw material, pretreatment processes of lignocellulose with different acid catalysts have been studied under conventional heating and microwave irradiation conditions, and the reducing sugar contents were determined in each case. The results indicate that the best conditions for acid catalyzed conversion of corn straw to reducing sugar involve microwave irradiation with ionic liquids as solvent. The influence of different acid catalysts, the concentration of acid, temperature, mass ratio of straw/[Bmim]Cl and the amount of refill water were investigated, and the optimum experimental conditions were thus determined: ionic liquid [Bmim]Cl as solvent, 0.5% mass fraction of H_2SO_4 as catalyst, a mass ratio of straw/[Bmim]Cl of 0.08, and a mass ratio of refill water/straw of 0.2, at 150 °C under microwave irradiation condition.

Key words: ionic liquids; microwave; hydrolysis of lignocellulose