

麦秸酸解聚产物的形成机制研究

吴倩倩¹, 常璇¹, 马玉龙^{1,2*}

(1. 宁夏大学化学化工学院, 银川 750021; 2. 宁夏大学能源化工国家重点实验室培育基地, 银川 750021)

摘要:以麦秸为研究对象, 硫酸为解聚剂, 对解聚前后固体残渣的结构特性以及液体产物的种类进行分析。结果表明: 与未处理麦秸相比, 解聚后麦秸内部结构在一定程度上被破坏, 大部分半纤维素被有效的脱除, 但纤维素结晶度仍较高; 解聚后的产物种类有较大差异, 主要受反应时间、温度和酸浓度等因素的影响, 但主要产物有葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、乙酸、糠醛和 5-羟甲基糠醛。并进一步探索 H^+ 与半纤维素、纤维素以及木质素相关结构官能团的作用机制, 提出了酸解聚麦秸产物的形成过程。

关键词:麦秸; 解聚; 产物; 机制

引言

随着能源需求量的不断增加以及全球变暖等一系列环境问题的出现, 秸秆资源的高效利用已成为全球关注率最高的话题之一。秸秆主要是由纤维素、半纤维素和木质素结合而形成的具有复杂聚合结构的高分子化合物^[1,2]。其中纤维素是由葡萄糖形成的高分子聚合物^[3], 它镶嵌于半纤维素和木质素之间^[4]。

秸秆解聚的目的在于打断纤维素、半纤维和木质素之间的连接键, 使纤维素暴露, 有利于酶解和发酵^[5]。但秸秆复杂的高分子结构以及解聚过程中形成的副产物, 都会影响酶解和发酵的产率^[6,7]。近年来报道的解聚方法主要有物理法、化学法、生物法或几种方法的耦合^[8,9], 其中稀酸解聚是应用较广泛的一种方法^[10,12]。

虽然目前有关秸秆解聚方法的研究报道较多, 但由于缺乏对秸秆高分子结构解聚机制的深层次认识, 从而极大地限制了秸秆资源的高附加值转化进程。因此, 研究秸秆解聚产物及其机制, 对调控解聚产物组成, 提高解聚产物得率, 以及进一步探索半纤维素和纤维素水解规律提供了参考依据。

本文采用硫酸解聚麦秸, 解聚产物包括固体残渣和液体产物, 利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)对固体残渣的形貌及结构进行表征, 同时运用高效液相色谱法对解聚液中糖类(葡萄糖、木糖、阿拉伯糖和纤维二糖)和副产物(甲酸、乙酸、糠醛和 5-羟甲基糠醛)进行定性和定量分析, 从而进一步探索 H^+ 与半纤维素、纤维素以及木质素相关结构官能团的作用机制, 分析酸解聚麦秸产物形成机制。

1 实验

1.1 实验材料

麦秸源于宁夏石嘴山市惠农区周边郊区, 粉碎后过 200 目标准筛, 风干, 然后用苯-乙醇(V(苯): V(乙醇)=2:1)索式提取 6h, 得到脱蜡麦秸, 在 105℃ 烘箱里烘干备用。麦秸的主要成分为葡聚糖 33.57%; 木聚糖 18.93%; 阿拉伯聚糖 0.9615%; 木质素 25.52%; 灰分 2.52%; 苯乙醇提取物 6.18%; 其它 12.31%。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.12.009

收稿: 2015-02-09; 修回: 2015-04-26;

基金项目: 国家自然科学基金(21266023);

作者简介: 吴倩倩(1989-), 女, 硕士生, 主要研究方向生物质能源;

* 通讯联系人, E-mail: nxylma@163.com.

1.2 实验试剂

葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、纤维二糖、糠醛、5-羟甲基糠醛(5-HMF)、甲酸、乙酸和甲醇均为色谱纯,购自阿拉丁试剂(上海)有限公司;硫酸为分析纯,购自上海安研试剂公司;所用水为超纯水。

1.3 实验方法

将 0.5g 脱蜡麦秸加入 10mL 硫酸溶液中,硫酸的质量分数分别为 2%、3%、4%,将其置于反应釜中,分别在 120℃、130℃、140℃下反应不同时间后,固液分离,固体残渣用蒸馏水洗涤 pH 至中性,105℃下烘干,用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、红外光谱(FTIR)测定固体残渣的表面形态及结构特性;液体部分用 CaCO₃ 调节 pH 至中性,经 0.22μm 滤膜过滤,然后用高效液相色谱法测定滤液中解聚产物的种类及其质量浓度。

1.4 固体残渣结构分析方法

1.4.1 扫描电子显微镜(SEM)分析 酸解聚前后麦秸表面形态用扫描电子显微镜(JSM7500F,日本)进行观察,扫描前,将样品放入云母片中,经真空喷镀金膜后,观察解聚前后样品的表面形态。

1.4.2 X 射线衍射(XRD)分析 利用 X 射线衍射仪(Dmax2200PC,日本)测定麦秸纤维素结晶度,结晶度用来描述纤维素超分子结构。结晶指数(*CrI*)计算得到纤维素结晶度,计算公式如下^[13]:

$$CrI = [(I_{002} - I_{am}) / I_{002}] \times 100\%$$

式中 I_{002} 是 X 射线衍射图谱中 002 面处最大衍射强度; I_{am} 为 18°时的衍射强度。

1.4.3 红外光谱(FTIR)分析 酸解聚前后样品结构中分子官能团的变化情况用傅里叶红外变换光谱仪(FTIR-8400S,日本)进行表征,采用固体溴化钾(KBr)压片法,波数范围从 500~4000cm⁻¹,扫描速率:32s⁻¹,分辨率:2cm⁻¹。

1.5 解聚液分析方法

1.5.1 高效液相色谱法 用高效液相色谱仪(LC-20AT,日本岛津公司)测定解聚液中单糖和糠醛等小分子产物的质量浓度。葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、纤维二糖、乙酸、甲酸的色谱条件为:色谱柱为 Aminex HPLC-87H(300mm×7.8mm,美国, Bio-Rad 公司),检测器为示差折光检测器(日本岛津),流动相 0.005mol/L 稀 H₂SO₄ 溶液,流速 0.6mL/min,柱温 65℃,进样量 20μL。副产物(糠醛和 5-HMF)的色谱条件为:色谱柱为 InertSustain® C18(4.6mm×250mm,5μm,日本岛津),检测波长 280nm,流动相 0.5% (质量分数)醋酸-甲醇梯度洗脱,流速 1mL/min,进样量 20μL。

2 结果与分析

2.1 固体残渣物理化学结构分析

2.1.1 扫描电镜分析 利用扫描电子显微镜(SEM)观察麦秸经酸解聚前后表面形态,见图 1 所示。其中图 1a 是麦秸原样的表面形态结构图,其表面形态完整、紧凑,呈现规律排列,不存在小孔裂缝,究其原因,纤维素、半纤维素和木质素通过共价键或非共价键形成坚固的结构,并且分子间氢键的存在增加了结构的稳定性。但经酸解聚后,麦秸表层结构疏松,出现裂痕,形成孔道(见图 1b),这是由于酸解聚后,麦秸的内部结构被打破,从而减弱了纤维素、半纤维素和木质素之间的结合力,有效地脱除了半纤维素,并且纤维细胞壁破裂,出现许多裂缝和碎片,由此说明,麦秸分子结构在一定程度上被解聚。

2.1.2 X 射线衍射分析 图 2 为酸解聚前后麦秸结晶度的变化图。纤维素结晶度是指纤维素结晶部分/纤维素总量的比值,因此,其大小说明纤维素的溶出和木质素的脱出程度。酸解聚后,纤维素结晶指数由 54.37%增加到 59.19%(见图 2),结晶指数能很好地反映纤维素的结晶度,结晶指数越大,结晶度也越大。酸解聚麦秸,结晶度增大的原因:酸解聚提高了半纤维素和木质素的溶出率,破坏了半纤维素、木质素和纤维素之间的连接键,使纤维素分子链重排。

2.1.3 红外光谱分析 采用傅里叶红外变换光谱仪(FTIR)对酸解聚前后麦秸结构中的特征官能团进

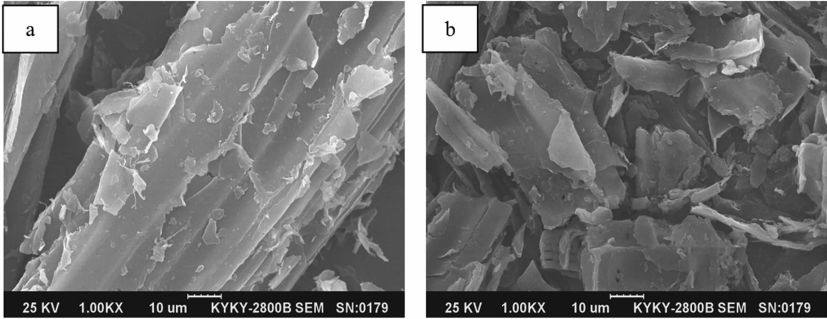


图 1 麦秸酸解聚前后电镜扫描图(×1000)

a. 未处理麦秸;b. 酸解聚后麦秸(140℃,4% H₂SO₄,120min)

Figure 1 Scanning electron microscope of wheat straw after depolymerization with acid. (×1000)

a. No depolymerization of wheat straw; b. Acid depolymerization of wheat straw (140℃, 4% H₂SO₄, and 120min)

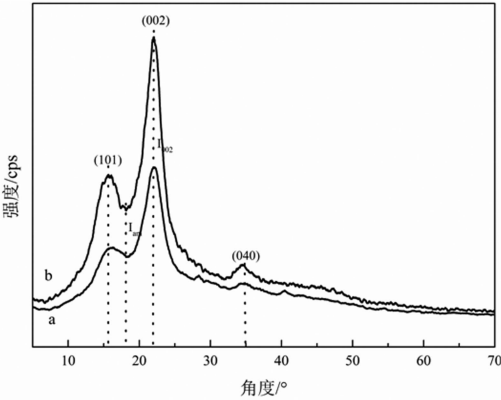


图 2 麦秸酸解聚前后 X 射线衍射图

a. 未处理麦秸;b. 酸解聚后麦秸(140℃,4% H₂SO₄,120min)

Figure 2 X-ray diffraction patterns of wheat straw after depolymerization with acid (×1000)

a. No depolymerization of wheat straw; b. Acid depolymerization of wheat straw (140℃, 4% H₂SO₄ and 120min)

行分析,见图 3。3345cm⁻¹处吸收峰代表—OH 基团的伸缩振动,2894cm⁻¹处吸收峰代表—CH₂ 不对称伸缩振动和—CH 的伸缩振动。从图 3 中可知,经酸解聚后,1735cm⁻¹处源自木聚糖 C=O 弯曲振动的吸收峰明显减弱,说明半纤维素支链上的乙酰基被脱除,在酸性条件下,乙酰基产生乙酸。1605cm⁻¹处源自木质素中芳环振动的吸收峰也明显减弱,说明在酸性条件下,部分木质素被去除。

2.2 解聚液中产物分布情况的研究

2.2.1 时间对产物分布的影响 图 4 是解聚产物质量浓度随时间的变化趋势图。酸解聚麦秸后,解聚液中的单糖主要有葡萄糖、木糖和阿拉伯糖。副产物主要有糠醛、5-HMF 以及乙酸,这些副产物会对秸秆下游高附加值转化产生不利影响^[14]。由图 4A 可知,木糖的质量浓度远大于葡萄糖的,这是因为相对葡萄糖之间的糖苷键,H⁺ 更容易断裂木糖之间的糖苷键。随解聚时间的延长,木糖浓度的变化尤为显著。在 90min 时,木糖浓度达到最大值 7.168g/L,90min 后,木糖的浓度随反应时间的增加而逐渐减小,究其原因,随着解聚的深入,木糖的转化速率大于其生成速率,部分木糖脱水形成糠醛^[15,16]。由图 4B 可知,乙酸的质量浓度随时间的变化趋势相对平稳,说明半纤维素支链上的乙酰基容易脱落形成乙酸,在较短的时间内,大部分乙酰基可被脱除,这与 Guerra-Rodríguez^[17] 等的研究结果相近。5-HMF 的浓度随时间的增加缓慢增大,但反应时间延长至 210min 时,5-HMF 的浓度仍为 0.05209g/L,其含量较少,说明只有少部分葡萄糖脱水形成 5-HMF。

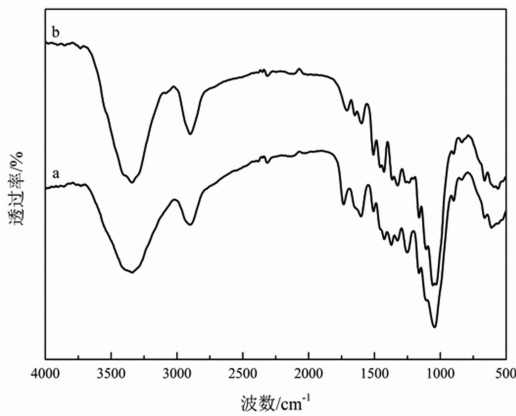
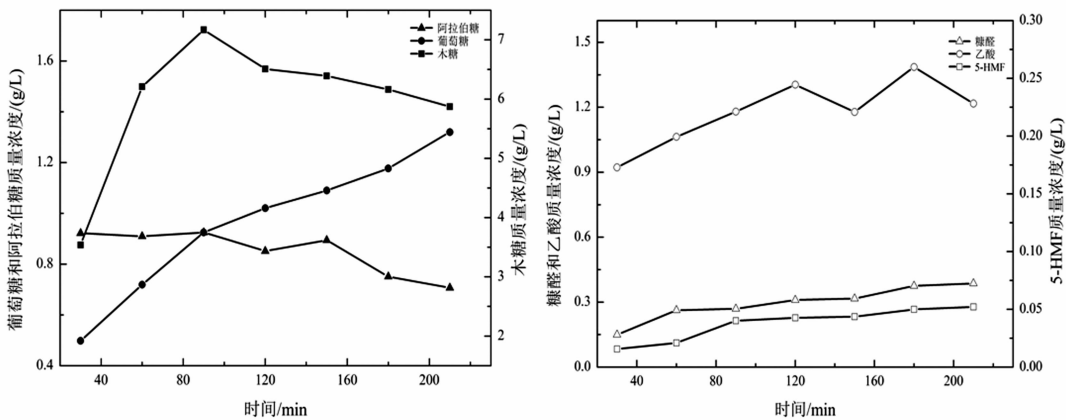


图 3 麦秸酸解聚前后红外光谱图

a. 未处理麦秸; b. 酸解聚后麦秸(140℃, 4% H₂SO₄, 120min)

Figure 3 FTIR spectra of wheat straw after depolymerization with acid

a. No depolymerization of wheat straw; b. Acid depolymerization of wheat straw (140℃, 4% H₂SO₄, and 120min)



(A) 单糖质量浓度的变化

(B) 副产品质量浓度的变化

图 4 解聚产物质量浓度随时间的变化趋势图(温度 120℃, 硫酸质量浓度 2%)

Figure 4 Change of concentration of products in depolymerization with time
(temperature: 120℃, sulfuric acid concentration: 2%)

2.2.2 温度对产物分布的影响 由表 1 可知,在 130℃,3%硫酸,210min 条件下,有新的产物纤维二糖和甲酸产生,随反应温度的升高, H^+ 开始攻击纤维素结晶区的糖苷键,使其断裂形成纤维多糖;同时,随着解聚的深入,糠醛和 5-HMF 又进一步转化为甲酸。解聚温度的升高,对产物浓度的变化有显著影响。例如,反应温度由 130℃ 升高到 140℃ 时,葡萄糖、乙酸、甲酸、糠醛和 5-HMF 的浓度均增大,但木糖和阿拉伯糖的浓度却减小,这是因为在较高的温度下,木糖和阿拉伯糖更容易分子内脱水环化形成糠醛。Castro 等^[18] 用稀酸解聚油菜秸,发现解聚温度对解聚效果的影响程度要显著大于解聚时间和酸质量浓度的影响。

2.2.3 酸质量浓度对产物分布的影响 表 2 反映了酸质量浓度对解聚产物分布的影响。随着酸浓度的增加,木糖的浓度变化最为显著。例如,在 130℃,150min 解聚条件下,当硫酸浓度由 2% 增加到 4% 时,木糖的浓度由 8.152g/L 减小到 6.051g/L。此外,糠醛和 5-HMF 的浓度随酸浓度的增加而增大。在 130℃,210min 解聚条件下,当硫酸浓度从 2% 增加到 4% 时,糠醛和 5-HMF 的浓度分别由 0.962g/L 和

表 1 解聚产物质量浓度随反应温度的变化关系

Table 1 Change of concentration of products in depolymerization with temperature

反应温度/℃	120	130	140
葡萄糖/(g•L ⁻¹)	1.429	3.299	4.213
木糖/(g•L ⁻¹)	6.011	6.188	5.014
阿拉伯糖/(g•L ⁻¹)	0.821	0.916	0.376
乙酸/(g•L ⁻¹)	1.144	1.265	1.349
甲酸/(g•L ⁻¹)	—	0.209	0.315
纤维二糖/(g•L ⁻¹)	—	0.033	0.0713
糠醛/(g•L ⁻¹)	0.798	1.218	1.386
5-HMF/(g•L ⁻¹)	0.025	0.0472	0.052

注:解聚条件:质量浓度为 3%硫酸;解聚时间为 210min。

表 2 解聚产物质量浓度随硫酸质量浓度的变化关系

Table 2 Change of concentration of products in depolymerization with sulfuric acid concentration

硫酸质量浓度/%	2			3			4		
反应时间/min	90	150	210	90	150	210	90	150	210
葡萄糖/(g•L ⁻¹)	1.599	1.980	2.550	1.711	2.314	3.299	1.355	2.099	2.968
木糖/(g•L ⁻¹)	8.929	8.152	6.787	9.079	7.779	6.188	6.608	6.051	5.582
阿拉伯糖/(g•L ⁻¹)	1.111	1.008	0.777	1.255	1.064	0.916	0.899	0.914	0.679
乙酸/(g•L ⁻¹)	1.497	1.899	2.053	1.317	1.203	1.265	1.253	1.435	1.319
甲酸/(g•L ⁻¹)	—	—	0.122	—	—	0.209	—	—	0.269
纤维二糖/(g•L ⁻¹)	—	—	0.067	—	—	0.033	—	—	0.106
糠醛/(g•L ⁻¹)	0.515	0.764	0.962	0.606	1.007	1.218	0.888	1.281	1.435
5-HMF/(g•L ⁻¹)	0.0019	0.0214	0.0235	0.0378	0.0459	0.0472	0.0452	0.0528	0.0540

注:解聚条件:130℃;—代表已测未检出。

0.0235g/L 增加到 1.435g/L 和 0.0540g/L,说明 H⁺增加时,木糖和阿拉伯糖更易转化为糠醛,同时,葡萄糖也更易脱水形成 5-HMF。

2.3 麦秸酸解聚机理

通过上述研究,对硫酸解聚麦秸的机理进行分析(见图 5)。研究表明,酸解聚麦秸的过程较复杂,解聚产物种类也有较大差异,受到酸浓度、反应温度和时间等因素的影响。总体来说,酸解聚麦秸的机理如下。

麦秸结构中的三大组成为:木质素、纤维素和半纤维素。在酸解聚麦秸的过程中,香草酸、对香豆酸、紫丁香酸、4-羟甲基苯甲酸、4-羟甲基苯甲醛和阿魏酸均未检出,说明在 H⁺的作用下,木质素并未降解为相应的酚酸类化合物。半纤维素和纤维素解聚后的主要产物分别为木糖和葡萄糖,但木糖的质量浓度远远大于葡萄糖的,这是因为在酸性条件下,相对于纤维素而言,无定型结构的半纤维素更容易断裂。因此,H⁺首先进攻半纤维素中糖苷键的氧原子,使其质子化,形成共轭酸;其次糖苷键断裂,共轭酸的结构也被破坏,C1 位形成碳正离子,碳正离子又与水分子反应,释放出单糖和 H⁺,H⁺继续循环降解糖苷键。随后,半纤维素的支链断裂,形成阿拉伯糖和乙酸,同时,非结晶区纤维素降解形成葡萄糖。随着温度的升高,H⁺开始攻击纤维素的结晶区,使其降解产生纤维二糖。当 H⁺浓度增加时,促使五碳糖(木糖和阿拉伯糖)和六碳糖(葡萄糖)分别发生转化反应,生成糠醛和 5-HMF。随着反应的进行,糠醛和 5-HMF 又继续转化为甲酸。

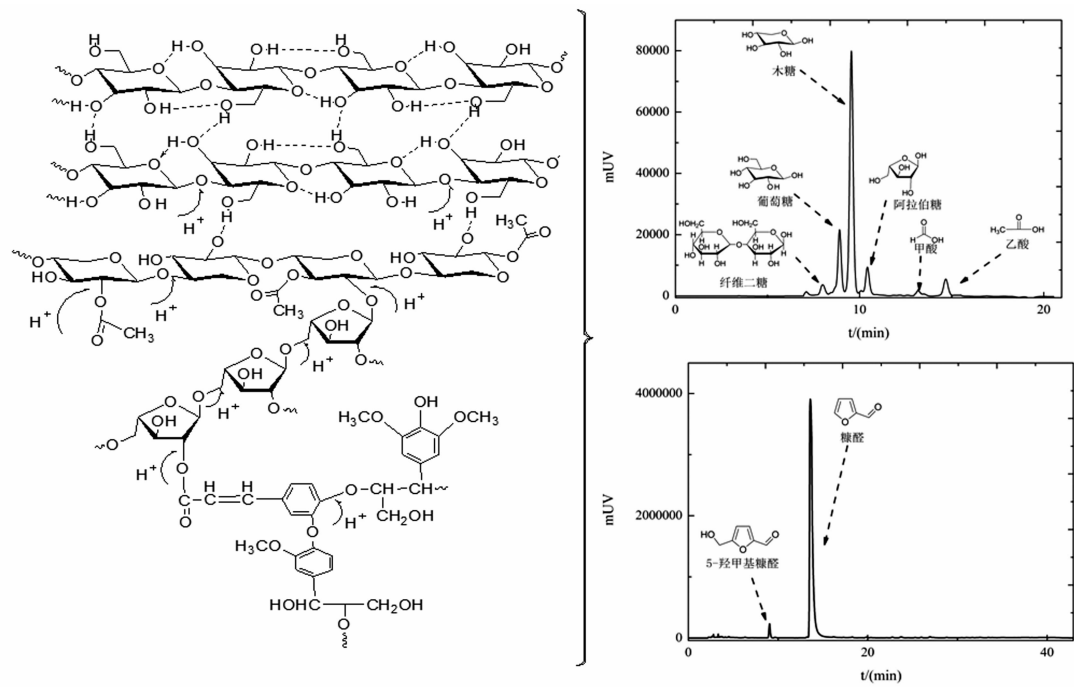


图 5 硫酸解聚麦秸产物形成机制(140℃,2% H₂SO₄,210min)

Figure 5 The formation mechanism of product from wheat straw during sulfate acid depolymerization (140℃, 2% H₂SO₄, and 210min)

3 结论

麦秸用硫酸处理后,秸秆内部结构被破坏,半纤维素被有效的脱除。同时,解聚后的产物种类有较大差异,主要受反应时间、温度和酸浓度等因素的影响,主要产物有葡萄糖、木糖、阿拉伯糖、乙酸、糠醛和 5-羟甲基糠醛。酸解聚麦秸产物形成机制是:H⁺首先进攻半纤维素中糖苷键;紧接着糖苷键断裂,主要形成木糖;随后半纤维素的支链断裂,形成阿拉伯糖和乙酸,同时,非结晶区纤维素降解形成葡萄糖。当反应温度不断升高时,H⁺开始攻击纤维素的结晶区,使其降解产生纤维二糖。当 H⁺ 浓度不断增加时,单糖发生转化反应,生成糠醛和 5-羟甲基糠醛。最后,糠醛和 5-羟甲基糠醛又继续转化为甲酸。

参考文献:

[1] Sun Y G, Ma Y, Wang Z, Yao J K. *Bioresource Technol*, 2014, 158: 307~312.
[2] Sassner P, Martensson C, Galbe M, Galbe M, Zacchi G. *Bioresource Technol*, 2008, 99(1): 137~145.
[3] Mohamed E S, Mohammad L H. *Carbohydr Polym*, 2007, 67(12): 1~10.
[4] Liu R G, Yu H, Huang Y. *Cellulose*, 2005, 12: 25~34.
[5] Pedersen M, Meyer A S. *New Bio Technol*, 2010, 27(6): 739~750.
[6] Yang B, Dai Z, Ding S, Wyman C E. *Biofuels*, 2011, 2(4): 421~450.
[7] Taherzadeh M J, Karimi K. *Int J Mol Sci*, 2008, 9: 1621~1651.
[8] Liu L, Sun J S, Li M, Wang S H, Pei H S, Zhang J S. *Bioresource Technol*, 2009, 100(23): 5853~5858.
[9] 孙永刚, 马玉龙, 麻晓霞, 常璇. *化学通报*, 2013, 76(7): 645~649.
[10] Chen W H, Ye S C, Sheen H K. *Appl Energ*, 2012, 93: 237~244.
[11] Cara C, Ruiz E, Oliva J M, Sáez F, Castro E. *Bioresource Technol*, 2008, 99(6): 1869~1876.
[12] Chen Y F, Dong B Y, Qin W J. *Bioresource Technol*, 2010, 101(18): 6994~6999.
[13] 郑明霞, 李来庆, 郑明月, 王旭, 马海玲, 王凯军. *环境科学与技术*, 2012, 35(6): 27~31.

- [14] Panagiotopoulos I A, Bakker R R, Vrije T D, Koukios E G. *Bioresource Technol*, 2011, 102(24): 11204~11211.
- [15] Rasmussen H, Sørensen H R, Meyer A S. *Carbohydr Res*, 2013, 385: 45~57.
- [16] Kusema B T, Xu C L, Mäki-Arvela P, Willför S, Holmbom B, Salmi T, Murzin D. *Int J Chem React Eng*, 2010, 8(1): 1542~6580.
- [17] Guerra-Rodríguez E, Portilla-Rivera O, Jarquín-Enríquez L. *Biomass Bioenerg*, 2012, 36: 346~355.
- [18] Castro E, Diaz M J, Cara C, Ruiz E, Romero I, Moya M. *Bioresource Technol*, 2011, 102(2): 1270~1276.

The Formation Mechanism of Products after Depolymerization Wheat Straw with Acid

WU Qian-qian¹, CHANG Xuan¹, MA Yu-long^{1,2*}

(1. *Collage of Chemistry and Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China;*

2. *State Key Laboratory Cultivation Base of Energy Sources and Chemical Engineering,
Ningxia University, Yinchuan 750021, China*)

Abstract: The objective of this study was to analyze the structure property of the solid residues and the category of liquid products from wheat straw after depolymerization with sulfuric acid. The results showed that the structure of wheat straw after depolymerization was destroyed to a certain extent, most of hemicellulose was effective removal, but its crystallinity was still high. Product types of wheat straw after depolymerization were quite different and were affected by several factors, including reaction time, temperature and acid concentration and other factors. The major products in liquid of the depolymerized wheat straw were glucose, xylose, arabinose, acetic acid, furfural, and 5-hydroxymethyl furfural. By studying the interactions between the H^+ and the structure of hemicellulose, cellulose and lignin, the formation mechanism of products after depolymerization wheat straw with sulfuric acid were proposed.

Key words: Wheat straw; Depolymerization; Product; Mechanism