

杨 惠,贾立山. Fe-resin/NaCl 对 Na_2SO_3 处理的稻草的水解[J]. 农业资源与环境学报, 2017, 34(3): 250-256.

YANG Hui, JIA Li-shan. Hydrolysis of Rice Straw Pretreated by Na_2SO_3 Over Fe-resin/NaCl[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2017, 34(3): 250-256.

Fe-resin/NaCl 对 Na_2SO_3 处理的稻草的水解

杨 惠^{1,2}, 贾立山²

(1.厦门建南路易检测有限公司, 福建 厦门 361005 2.厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

摘要:为了提高稻草(RS)的转化率和产物收率,采用了超声、蒸汽爆破和 Na_2SO_3 处理 3 种方法对稻草进行预处理(处理后的稻草分别记为 CS-RS、ZQ-RS 和 Na_2SO_3 -RS),通过 XRD、SEM、元素分析及化学组分含量分析,筛选出 Na_2SO_3 处理是最好的预处理方法。 Na_2SO_3 -RS 在 200 °C 下经 10%Fe-resin 在 3.3%的 NaCl 溶液中水解后,转化率达到 97.3%,还原糖(TRS)和平台化合物乙酰丙酸(LA)的产率分别达到为 29.6%和 13.5%。

关键词: 稻草; Na_2SO_3 预处理; Fe-resin; NaCl 溶液; 水解

中图分类号: X71 文献标志码: A 文章编号: 2095-6819(2017)03-0250-07 doi: 10.13254/j.jare.2016.0311

Hydrolysis of Rice Straw Pretreated by Na_2SO_3 Over Fe-resin/NaCl

YANG Hui^{1,2}, JIA Li-shan²

(1.JL(Xiamen) Testing Services Limited, Xiamen 361005, China; 2.Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: To increase the conversion of rice straw(RS) and the yield of products, we employed three methods, which were ultrasonic wave, steam explosion and Na_2SO_3 pretreatment to pretreat RS (the treated RS noted as CS-RS, ZQ-RS and Na_2SO_3 -RS, respectively) and found that Na_2SO_3 treatment was the best pretreatment method based on XRD, SEM, elemental analysis and content of cellulose, hemicellulose and lignin. The conversion of Na_2SO_3 -RS and the yield of total reducing sugar(TRS) and levulinic acid(LA) were 97.3%, 29.6% and 13.5%, respectively by 10% Fe-resin in 3.3% NaCl solution under 200 °C.

Keywords: rice straw; Na_2SO_3 ; pretreatment; Fe-resin; NaCl solution; hydrolysis

我国是水稻种植大国,有着丰富的稻草资源。随着人们的可持续发展意识和环保意识的增强,稻草的综合利用成为一个重要的研究方向^[1]。稻草中含有丰富的纤维素和半纤维素,经过催化水解可以转化为有高利用价值的葡萄糖、木糖等还原糖(TRS)和乙酰丙酸(LA)、糠醛等平台化合物。但是稻草中的木质素阻碍稻草的纤维素、半纤维素的水解,所以有必要对稻草进行预处理,除去木质素,进而得到更多的目标产物^[2]。本文利用 3 种预处理方法对稻草进行预处理,筛

选出最优的预处理方法对其进行水解。我们利用 Fe-resin/NaCl 催化体系在 200 °C 下对微晶纤维素(MCC)水解 5 h,发现 Fe-resin/NaCl 体系水解纤维素的过程分为 3 步:NaCl 使 MCC 中的结晶结构变为无定型结构,Fe-resin 把无定型纤维素转化为多糖,Fe-resin 上的 Fe^{3+} 通过和 NaCl 中的 Na^+ 的交换,逐步释放到 NaCl 溶液中,使多糖转化为葡萄糖等还原糖和 LA。此条件下 MCC 的转化率为 90.9%,葡萄糖和 LA 的含量分别为 38.7%和 33.3%^[3]。基于 Fe-resin/NaCl 催化体系对 MCC 的良好水解效果,本研究利用其对预处理过的稻草进行水解,以期得到高产率的有利用价值的物质,如 TRS 和 LA。

收稿日期: 2016-12-23

作者简介: 杨 惠(1987—),山东菏泽人,助理工程师,研究方向为生物质再利用。E-mail: yanghuimail@126.com

1 材料与方法

1.1 实验原料

稻草取自龙岩农村。取秸秆部分用去离子水洗净,在 105 °C 下干燥至恒重后用粉碎机将其粉碎,过 40 目和 60 目筛子,对其进行元素分析和化学组分分析。未处理的稻草记为 Un-RS。

微晶纤维素(MCC) 购买于天津市雅博生物工程技术有限公司, M101 型白色粉末, 聚合度(DP)为 200~250, 颗粒尺寸 1~250 μm, 表观密度为 0.26~0.32 g·cm⁻³。

1.2 Fe-resin 的制备

首先, 用去离子水将购买的离子交换树脂(Dowex 50, 记为 Na-resin)反复洗几遍, 以去除杂质。将一定量的 Na-resin 根据 1:10 的固液比投放于 2 mol·L⁻¹ 的盐酸溶液中, 40 °C 下磁力搅拌 5 h。静置一夜后用去离子水洗至中性, 100 °C 下干燥 5 h 后, 将其记为 H-resin。将一定量的 H-resin 按 1:20 的固液比投放于浓度为 10% 的 FeCl₃ 溶液中, 剩余步骤同 H-resin 的制备流程, 得到固体催化剂 10%Fe-resin, 收集备用。根据交换前后 H-resin 的质量差得出 10% Fe-resin 的交换量为 5%。

1.3 分析方法

1.3.1 X 射线衍射(XRD)

X 射线衍射(XRD)在 PANalytical 公司的 X'Pert Pro X 射线粉末衍射仪上进行。测试条件为: 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 以 CuKα 射线(λ=0.154 06 nm)为辐射源。采用 X'celerator-normal 方式进行测试, 扫描范围 10°~45°, 扫描步长 0.016 7°, 每步时间 15 s。

结晶度指数(CrI)用 Segal 经验法计算^[4]:

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \times 100$$

式中 I_{002} 为 002 面在 22~23° 的衍射强度, I_{am} 为 2θ 角近于 18° 的无定型衍射强度。

1.3.2 扫描电镜(SEM)

将在 105 °C 下干燥后的样品黏附在样品台上, 经离子溅射仪(Eiko IB-3 Ion Coater)镀金后, 在场发射扫描电子显微镜(S-4800, Hitachi, Japan)中观察放大 5 000 倍的样品的表面形态, 发射电压 10 eV, 加速电压为 20 kV, 分辨率为 1.0 nm。

1.3.3 元素分析(EA)

采用元素分析仪(Vario EL III Elementar, Germany)分析样品中的碳、氢、氮等元素的含量。将在 105 °C 下

干燥后的样品包裹在锡杯中, 150 °C 下在 99.99% 的氧气中燃烧。检测器为特殊热敏元件的高灵敏度热导检测器。

1.3.4 X 射线光电子能谱(XPS)

催化剂表面元素的价态分析采用美国 Physical Electronics Quantum 2000 Scanning Esca Microprob 光电子能谱仪进行 X 射线光电子能谱测定, 以 Al 靶 Kα 射线为 X 射线源, 结合能以 284.5 eV 为基准, 通过能为 46.95 eV, 扫描次数为 80 次。

1.3.5 傅立叶变换红外光谱(FT-IR)

FT-IR 测试在 Nicolet Avatar 330 光谱仪上进行。采用 KBr 压片法, 样品粉末与 KBr 采用质量比 1:100, 光谱范围 4 000~400 cm⁻¹, 扫描 32 次, 分辨率为 2 cm⁻¹。通过对所采集的谱图进行基线校正后, 得到红外光谱数据。

1.3.6 热重(TG)

热重在 TG 209 F1 热重分析仪上进行, 以空白 Al₂O₃ 坩埚为参比, 将被测样品放入二氧化硅容器中进行测试, 测试气体为氮气(流量 20 mL·min⁻¹), 测试温度为 30~800 °C, 升温速率为 10 °C·min⁻¹。

1.3.7 化学组分分析

纤维素、半纤维素和木质素的含量同张红漫等^[5]的测定方法。灰分的含量依据 Sluiter A 等^[6]方法进行测定。

1.3.8 稻草失重率

$$W(\text{wt}\%) = \left(1 - \frac{M'}{M}\right) \times 100$$

式中 M 和 M' 分别表示稻草预处理前和预处理后的质量(mg), W 为稻草的失重率。

1.3.9 水解产物分析

水解液中的 LA 的浓度用配有氢火焰检测器(FID)和 CDMA 双通道色谱数据处理工作站的气相色谱(GC)测定。色谱柱是 OV-17 毛细色谱柱(30 m×0.25 m×0.25 μm), 检测器温度、柱温和进样器温度分别为 250、170 °C 和 230 °C。

还原糖(Total reducing sugar, TRS)的含量用 DNS 法测定^[7]。

$$Y_{LA}(\text{wt}\%) = \frac{C_{LA} \times V}{M} \times 100$$

$$Y_{TRS}(\text{wt}\%) = \frac{C_{TRS} \times V}{M} \times 100$$

$$Y_{\text{Conversion}}(\text{wt}\%) = \left(1 - \frac{M_R}{M}\right) \times 100$$

式中 C_{LA} 、 C_{TRS} 分别表示水解液中 LA、TRS 的浓度,

$\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; V 为反应液的体积, mL ; Y_{LA} 和 Y_{TRS} 分别表示反应液中 LA 和 TRS 的收率, %; M 和 M_{R} 分别表示反应前稻草的质量和反应后残渣的质量, mg ; $Y_{\text{Conversion}}$ 为稻草的转化率, %。

1.3.10 水溶性有机物

水溶性有机物(Water-soluble organic compounds, WSOCs)的含量由转化率减去 TRS 和 LA 的含量之和而得。WSOCs 成分的定型分析用 QP2010 Plus 型气质联用仪(Agilent7820 和 Agilent 5975C MSD, GC-MS)测定。色谱柱为 Rtx-5MS 毛细管柱($30 \text{ m} \times 0.25 \text{ m} \times 0.25 \mu\text{m}$)。分析过程升温程序为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (保持 2 min) $\rightarrow 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ($15 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 保持 2 min) $\rightarrow 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 保持 2 min) 进样口温度 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.4 稻草预处理方法

1.4.1 超声预处理

称取 0.5 g $40\sim 60$ 目的稻草置于盛有 40 mL 的水热釜中, 在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 100 W 下超声 2 h。超声结束后固液分离, 把处理后的稻草用蒸馏水洗 5~6 遍至中性, 于 $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中干燥 24 h, 收集备用(记为 CS-RS)^[8]。

1.4.2 蒸汽爆破预处理

称取 1 g $40\sim 60$ 目的稻草置于塞磨口锥形瓶中, 然后加入 5 mL 质量分数为 5% 的 NaOH 溶液。将锥形瓶置于高压灭菌锅中, 于 $121 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.12 MPa 下处理 10 min。反应结束后固液分离, 把处理后的稻草用蒸馏水洗 5~6 遍至中性, $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中干燥 24 h, 收集备用(记为 ZQ-RS)^[9]。

1.4.3 Na_2SO_3 预处理

称取 2 g $40\sim 60$ 目的稻草置于圆底烧瓶中, 然后加入 20 mL 质量分数为 16% Na_2SO_3 溶液, 烧瓶接冷凝管, 冷凝管接低温冷却液循环泵(型号: DLSB-5/10), 将烧瓶置于 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 的油浴锅内, 处理 80 min。反应结束后分离固体和溶液, 把处理后的稻草用蒸馏水洗 5~6 遍至中性, $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中干燥 24 h, 收集备用(记为 Na_2SO_3 -RS)^[10]。

1.5 水解实验流程

准确称取一定量的底物、Fe-resin 和 NaCl 置于反应釜中, 用玻璃棒将其搅拌均匀后加入一定量的去离子水, 将反应釜旋紧后置于烘箱中加热至 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 并恒温 5 h。反应结束后, 取出反应釜, 冷却至室温, 过滤, 收集滤液和滤渣。滤液用 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤, 冷藏于温度为 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 的冰箱中, 以待组分含量的分析。滤渣用去离子水反复冲洗后放入干燥箱中, $105 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干至恒重, 称重, 收集, 计算转化率。

2 结果与讨论

2.1 稻草预处理的方法筛选

2.1.1 XRD 图谱分析

图 1 为 Un-RS、CS-RS、ZQ-RS 和 Na_2SO_3 -RS 的 XRD 图谱。从图 1 中可以看出稻草预处理后在 14.8° 、 22.6° 和 34.6° 的特征衍射峰的位置基本没变, 说明稻草纤维的晶型没有改变。和 Un-RS 的结晶度指数相比, CS-RS 的结晶度指数下降, 这一结果和 Sindhu 等^[11]的研究结果一致。

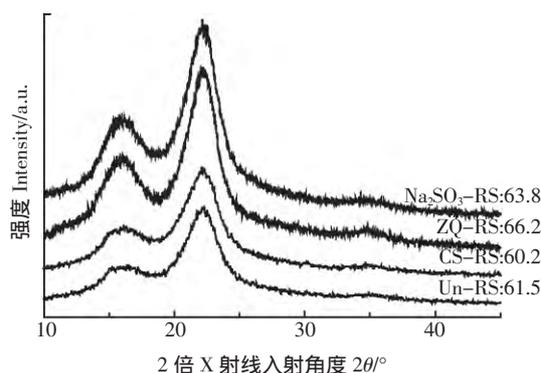


图 1 经不同方法处理后稻草的结晶度指数

Figure 1 XRD patterns and CrI of rice straw pretreated by different methods

ZQ-RS 衍射峰变得更为尖锐, 出现了代表纤维素的 34.6° 衍射峰, 结晶度指数增大, 这表明汽爆去除了大部分木质素和半纤维素^[12]。稻草中的纤维素分子以氢键的形式连接成纤维素胶束, 在汽爆过程中, 部分氢键断裂, 从而使无定型区遭到破坏, 而结晶区的结构非常紧密, 仅有非常少量蒸汽进入。Yamashiki 等^[13]的研究表明在蒸汽爆破后, 部分次结晶区与无定型区重新排列成结晶区, 也导致了结晶度的升高。

弱碱性亚硫酸盐预处理使得无定型区的纤维素发生剥皮反应, 无定型区域减少, 结晶度增大。 20° 前后的吸收峰的明显提高说明经过预处理后, 原料中的无定型区及结晶区部分溶出, 将结晶区暴露在外, 导致其吸收强度增大^[14]。

Na_2SO_3 -RS 的结晶度比 ZQ-RS 的小, 说明 ZQ-RS 中纤维素的结晶区占的比例较大, 也表明在相同条件下 ZQ-RS 更难水解。

2.1.2 SEM 图分析

图 2 为不同方法处理后的稻草的扫描电镜图。Un-RS 纤维表面很光滑, 而处理后的表面出现不同程度的变化。CS-RS 表面变粗糙。ZQ-RS 表面出现蜕

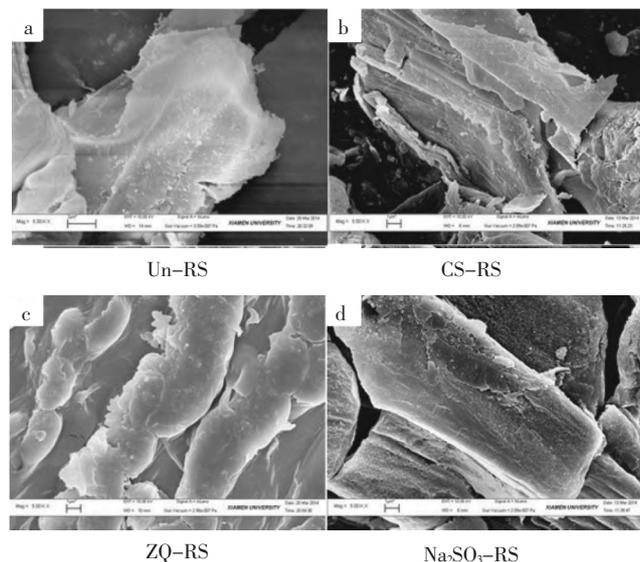


图 2 经不同方法处理后稻草的扫描电镜图
Figure 2 SEM micrographs of rice straw pretreated by different methods

皮和分层现象,这很好地说明了稀碱在汽爆的辅助下能有效地进入稻草内部,破坏其致密结构,脱去秸秆中的木质素及表面的蜡质成分。Na₂SO₃-RS 表面开始变得崎岖,细小纤维也暴露出来,纤维表面有许多微孔,这可能是由于部分木质素等物质的脱除而产生的^[15]。

2.1.3 元素分析和化学组分

不同方法处理后的稻草的元素分析和化学组分如表 1 所示。从表 1 中可以看出 ZQ-RS 的失重率最大(43.7%),而 CS-RS 的仅为 6.1%。处理后的稻草的纤维素的含量都增加,而半纤维素和灰分的含量都减少,CS-RS 中的木质素含量有所增加,而 ZQ-RS 和 Na₂SO₃-RS 木质素含量大幅减少。这些变化有利于催化剂和底物的接触,继而进行水解反应^[16]。同时也说明化学试剂的参与对稻草的化学组分有很大影响。

表 1 不同方法处理后的稻草的元素分析和化学组分

Table 1 Elemental analysis and chemical composition of rice straw treated by different methods

特性 Characteristics		Un-RS	CS-RS	ZQ-RS	Na ₂ SO ₃ -RS
失重率 Weight loss ratio(wt% ,dry basis)		0	6.1	43.7	20.2
元素分析 ^a Elemental analysis ^a /%	碳 Carbon	38.84	40.59	39.30	38.13
	氢 Hydrogen	5.758	5.764	6.153	6.150
	氮 Nitrogen	0.065	0.059	0.047	0.054
	氧 Oxygen ^b	55.34	53.59	54.50	55.67
化学组成(wt% ,干基) Chemical composition (wt% ,dry basis)	纤维素 Cellulose	44.0	51.7	81.9	68.0
	半纤维素 Hemicellulose	27.2	20.9	9.5	17.6
	木质素 Lignin	10.4	14.0	1.1	4.8
	灰分 Ash	10.1	8.1	2.9	9.8

注 a 含量以干燥无灰基计 ;b 以差值得出。

Note: a. Weight percentage on dry ash free basis ;b. By difference.

Na₂SO₃-RS 中纤维素的含量为 68.0%, 半纤维素的含量为 17.6%。

综上所述, Na₂SO₃ 处理是最好的稻草预处理方法。

2.2 Fe-resin 的表征

2.2.1 XPS 表征

从图 3 中可见, 711.1 eV 和 724.6 eV 处有两个明显的峰, 这两个峰分别归属于 Fe³⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}^[17-18]。因此, Fe-resin 表面的 Fe 元素主要是以三价的形态存在的。

2.2.2 TG 表征

图 4 为 Fe-resin 在 N₂ 以 10 °C·min⁻¹ 升温速率的热重分析图。从图 4 可以看出, Fe-resin 在 100 °C 附近由于各种形式吸附水的解吸附而有少量失重^[19], 失重率是 7.0%。随着温度的上升, Fe-resin 在 260 °C 时再次失重。这个阶段失重的原因可能是树脂中的磺酸基团的脱落(300~550 °C)或者聚苯乙烯的解聚(400~550 °C)^[20]。本论文中的反应温度 200 °C, 而二者在 120~260 °C 之间没有发生失重现象, 这表明在 200 °C 下其具有很好的稳定性^[21]。

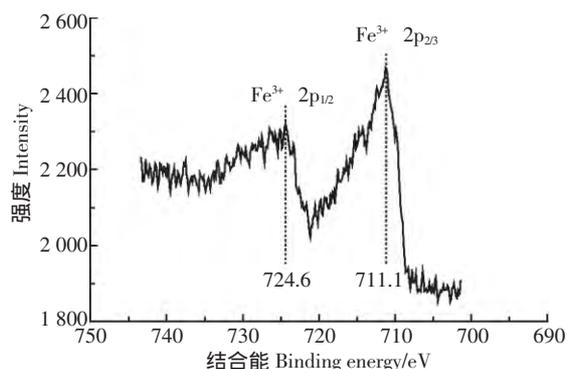


图 3 Fe-resin 的 Fe 2p XPS 谱图

Figure 3 XPS spectra of Fe 2p of Fe-resin

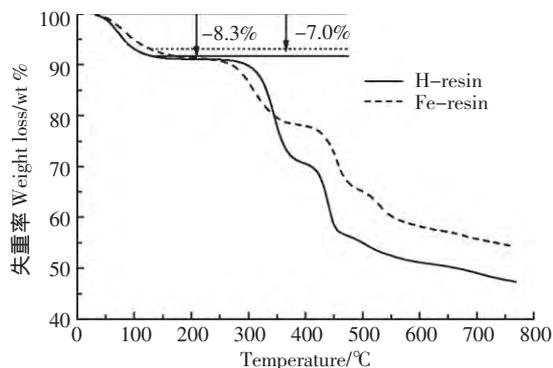


图4 Fe-resin的热重图

Figure 4 TG analysis of Fe-resin

2.2.3 FT-IR 表征

Fe-resin 的 FT-IR 图谱见图 5。从图 5 中可以看出没有新的吸收峰出现,说明没有新的基团出现^[22]。1 127 cm^{-1} 和 1 162 cm^{-1} 处的吸收峰($-\text{SO}_3\text{H}$ 中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 键的对称伸缩振动)以及 1 040 cm^{-1} 处的吸收峰($-\text{SO}_3$ 基团伸缩振动)都可以清晰地观察到,证明催化剂表面 SO_3H 的存在^[23]。835 cm^{-1} 的吸收峰可能是 1,4-二取代苯基 C-H 键的面外弯曲振动,说明催化剂上确实有取代基^[24]。另外,Fe-resin 在 1 162、1 127 cm^{-1} 和 1 040 cm^{-1} 处的吸收峰略有偏移,使得 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 从对称伸缩振动变为不对称伸缩振动,这表明一些振动特征峰易被其他基团影响,所以峰强度减少,宽度增加。总的来说,结晶度越高,峰就越尖锐。 Fe^{3+} 的加入使高分子聚合物的分子链变得不整齐,但是这种变化不大,因为树脂的骨架结构并没有改变。

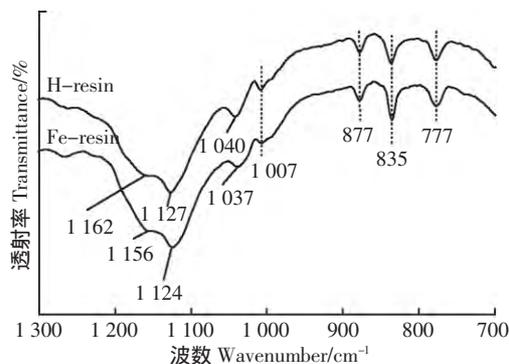
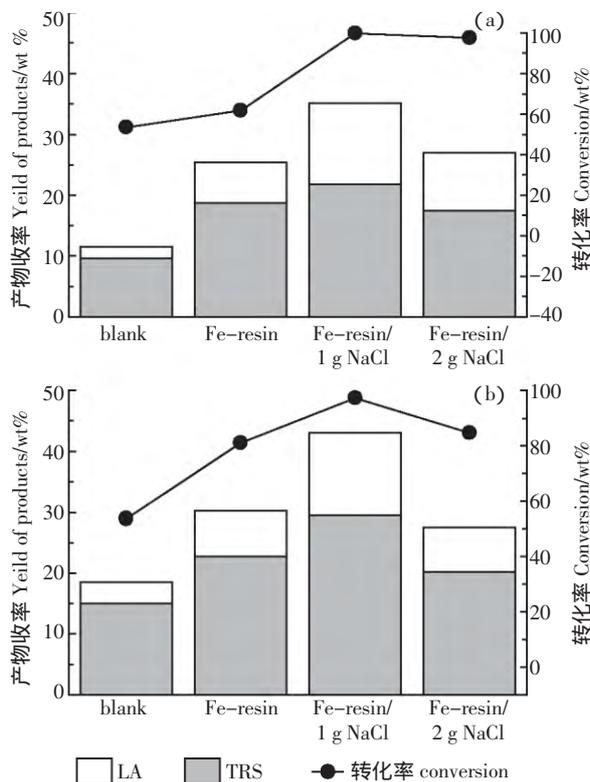


图5 Fe-resin 的 FT-IR 图谱

Figure 5 FT-IR spectra of Fe-resin

2.3 Fe-resin 在 NaCl 溶液中水解 $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-RS}$

图 6 为 10% Fe-resin 在不同浓度不同体积的 NaCl 溶液中水解 $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-RS}$ 的产物分布和转化率。从图 6 中可以看出,和 Fe-resin 水解 $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-RS}$ 相比,无论是向 20 mL 水中加入 1 g NaCl(图 6a)还是向



反应条件: $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-RS}$ 0.2 g, 10% Fe-resin 0.15 g, 水量 (a)20 mL 和 (b)30 mL, 200 °C, 5 h

Reaction conditions: $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-RS}$ 0.2 g, 10% Fe-resin 0.15 g, NaCl solution: (a)20 mL and (b)30 mL, reaction temperature 200 °C, reaction time 5 h

图6 Fe-resin 在不同浓度不同体积的 NaCl 溶液中水解 $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-RS}$ 的产物分布和转化率

Figure 6 Distribution of products and conversion of $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-RS}$ by Fe-resin in different NaCl solution with different concentrations

30 mL 水中加入 1 g NaCl(图 6b), $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-RS}$ 的转化率、TRS 和 LA 的收率都明显提高;后者对提高 $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-RS}$ 的转化率、TRS 和 LA 的收率有更好的效果,增加 NaCl 的量会降低 TRS 和 LA 的收率,造成此结果的原因有两个:(1)过量的 NaCl 阻碍其对纤维素结晶区的破坏,致使能水解为 TRS 和 LA 的无定型区减少,继而降低了其收率;(2)NaCl 浓度的增大致使葡萄糖等还原糖的分解速率大于其生成速率,导致葡萄糖的收率及其后续产物 LA 的收率的降低^[25]。这说明 NaCl 有助于 $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-RS}$ 的水解,而且低浓度的 NaCl 溶液表现更佳。Fe-resin 在 3.3% NaCl 溶液中水解 $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-RS}$, $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{-RS}$ 的转化率、TRS 和 LA 的收率分别为 97.3%、29.6%和 13.5%。产物中的水溶性有机物(WSOCs)相对含量较大的是 LA、甲酸,还有少量的乙酸、糠醛、5-羟甲基糠醛、左旋葡萄糖酮、4-甲基-4-丁内酯、3-甲基-2-庚酮、羟基丙酮等。

2.4 Fe-resin 的循环使用

再生的 Fe-resin 被用来水解 MCC 以证实 Fe-resin 的循环利用。新鲜 Fe-resin 在 NaCl 溶液中水解 MCC 后, 过滤, 烘干残渣, 过筛, 分离出 Fe-resin。然后将其投入依次 2 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液和 10 wt% FeCl₃ 溶液中, 具体步骤同 Fe-resin 的制备过程。将再生好的催化剂记为 Re-1, 将其与 MCC 投入反应釜中, 再加 NaCl 溶液, 具体步骤同水解实验。Re-1 反应完后, 继续进行第 2 次再生, 记为 Re-2, 继续进行水解实验。

实验数据如表 2 所示。再生催化剂几乎没有影响 MCC 的转化率, 但是葡萄糖和乙酰丙酸的收率有所下降(两次再生的对应数据下降幅度很小), 原因可能有两个:(1) 再生过程没有把堵塞在树脂孔隙中的污染物去除干净;(2) 树脂上的-SO₃ 基团的丢失导致 Fe³⁺ 的交换位减少。为此, 今后的研究重点是 Fe-resin 活性基团的再生和 Fe-resin 的稳定性。

表 2 MCC 经 Fe-resin/NaCl 水解后的产物含量分布(wt%)

Table 2 Distribution of products of MCC hydrolyzed by Fe-resin/NaCl(wt%)

催化剂 Catalyst	葡萄糖 Glucose	乙酰丙酸 LA	多糖 WSSs	总收率 ^a Total yield	转化率 Y _{Conversion}	选择性 ^b Selectivity
Fresh Fe-resin	38.7	33.3	0.9	72.9	90.9	80
Re-1	30.3	26.3	4.5	61.1	89.5	68
Re-2	26.1	22.6	7.5	56.1	87.5	64

注 a 总收率等于葡萄糖、LA 与多糖的收率之和 b 选择性等于总收率与转化率之比。反应条件: MCC 0.5 g, 催化剂 0.3 g, 5 wt % NaCl 溶液 40 mL, 200 °C, 5 h。

Note: a. Total yield means the total yield of glucose, LA and WSSs; b. Selectivity(%)= Total yield/Y_{Conversion} × 100. Reaction conditions: MCC 0.5 g, catalyst 0.3 g, 5 wt % NaCl solution 40 mL, 200 °C, 5 h.

3 结论

为了提高有利利用价值的产物收率, 利用超声、蒸汽爆破和 Na₂SO₃ 处理 3 种方法对稻草进行预处理, 筛选出 Na₂SO₃ 预处理为最好的预处理方法。Na₂SO₃ 预处理的稻草在 200 °C 下经 10% Fe-resin 在 3.3% NaCl 溶液中水解后, 转化率达到 97.3%, 还原糖和乙酰丙酸的收率分别达到为 29.6% 和 13.5%。

参考文献:

[1] 任天宝, 尹双耀, 马孝琴, 等. 几种化学物质对稻草秸秆酶解糖化的影响[J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(1): 206-211.

REN Tian-bao, YIN Shuang-yao, MA Xiao-qin, et al. The effect of chemical inducers on enzymatic hydrolysis of rice straw[J]. *Journal of*

Agro-Environment Science, 2012, 31(1): 206-211. (in Chinese)

[2] 康广博, 袁兴中, 曾光明, 等. 酸-超声波预处理及糖化水解稻草研究[J]. 农业环境科学学报, 2009, 28(2): 375-379.

KANG Guang-bo, YUAN Xing-zhong, ZENG Guang-ming, et al. Study on ultrasound-assisted acid pretreatment of rice straw and its enzymatic hydrolysis[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(2): 375-379. (in Chinese)

[3] YANG Hui, WANG Li-Qing, JIA Li-Shan, et al. Selective decomposition of cellulose into glucose and levulinic acid over Fe-resin catalyst in NaCl solution under hydrothermal conditions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(15): 6562-6568.

[4] Kim S, Holtzapfel M T. Effect of structural features on enzyme digestibility of corn stover[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97(4): 583-591.

[5] 张红漫, 郑荣平, 陈敬文, 等. NREL 法测定木质纤维素原料组分的含量[J]. 分析实验室, 2010, 29(11): 15-18.

ZHANG Hong-man, ZHENG Rong-ping, CHEN Jing-wen, et al. Investigation on the determination of lignocellulosic components by NREL method[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2010, 29(11): 15-18. (in Chinese)

[6] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, et al. Determination of ash in biomass[R]. National Renewable Energy Laboratory, 2005-07-17.

[7] Li C, Wang Q, Zhao Z K. Acid in ionic liquid: An efficient system for hydrolysis of lignocellulose[J]. *Green Chemistry*, 2008, 10(2): 177-182.

[8] 王永忠, 冉尧, 陈蓉, 等. 不同预处理方法对稻草秸秆固态酶解特性的影响[J]. 农业工程学报, 2013, 29(1): 225-231.

WANG Yong-zhong, RAN Yao, CHEN Rong, et al. Effects of different pretreatment methods on enzymolysis characteristics of rice straw in solid state[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2013, 29(1): 225-231. (in Chinese)

[9] 张兰兰, 郝再彬, 李洋, 等. 蒸汽爆破和微生物酶解处理对剑麻纤维结构的影响[J]. 广西植物, 2011, 31(2): 270-274.

ZHANG Lan-lan, HAO Zai-bin, LI Yang, et al. Effects of steam explosion and micro protease treatments on structure of sisal fiber[J]. *Guihaia*, 2011, 31(2): 270-274. (in Chinese)

[10] 曹杰, 张帅, 杨林峰, 等. 亚硫酸钠预处理提高稻草酶水解糖化效率的研究[J]. 纤维素科学与技术, 2012, 20(2): 1-10.

CAO Jie, ZHANG Shuai, YANG Lin-feng, et al. Effects of sodium sulfite pretreatment on improving saccharification efficiency of rice straw[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology*, 2012, 20(2): 1-10. (in Chinese)

[11] Sindhu R, Kuttiraja M, Elizabeth Preeti V, et al. A novel surfactant-assisted ultrasound pretreatment of sugarcane tops for improved enzymatic release of sugars[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 135: 67-72.

[12] Chen X, Yu J, Zhang Z, et al. Study on structure and thermal stability properties of cellulose fibers from rice straw[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2011, 85(1): 245-250.

[13] Yamashiki T, Matsui T, Saitoh M, et al. Characterisation of cellulose treated by the steam explosion method. Part 1 Influence of cellulose resources on changes in morphology, degree of polymerisation, solubili-

- ty and solid structure[J]. *British Polymer Journal*, 1990, 22(1) :73-83.
- [14] 王风芹, 尹双耀, 谢慧, 等. 前处理对玉米秸秆蒸汽爆破效果的影响[J]. *农业工程学报*, 2012, 28(12) :273-280.
WANG Feng-qin, YIN Shuang-yao, XIE Hui, et al. Effects of pretreatments on steam exposition efficiency of corn stalk[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2012, 28(12) :273-280. (in Chinese)
- [15] 晏群山, 武书彬, 刘立国, 等. 弱碱性亚硫酸盐法预处理蔗渣的研究[J]. *中国造纸学报*, 2012, 27(2) :1-6.
YAN Qun-shan, WU Shu-bin, LIU Li-guo, et al. Study on weakly alkaline sulfite pretreatment of bagasse[J]. *Transactions of China Pulp and Paper*, 2012, 27(2) :1-6. (in Chinese)
- [16] Hou X D, Smith T J, Li N, et al. Novel renewable ionic liquids as highly effective solvents for pretreatment of rice straw biomass by selective removal of lignin[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2012, 109(10) :2484-2493.
- [17] Graat P C, Somers M A. Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra[J]. *Applied Surface Science*, 1996, 100 :36-40.
- [18] 王华瑜, 张长斌, 贺泓, 等. 磁性碳基磺酸化固体酸催化剂的制备及其催化水解纤维素[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(7) :1873-1878.
WANG Hua-yu, ZHANG Chang-bin, HE Hong, et al. Preparation of magnetic sulfonated carbon-based solid acid catalysts for the hydrolysis of cellulose[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2010, 26(7) :1873-1878. (in Chinese)
- [19] Naderi M, Dale J, Parkes G, et al. Solvation of exchangeable cations in sulfonated polystyrene ion-exchange resins: An ESR study[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2002, 51(1) :25-31.
- [20] Nezu A, Moro K, Watanabe T. Thermal plasma treatment of waste ion exchange resins by CO₂ injection[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 506 :432-435.
- [21] Wang J, Wang Q, Deng Y, et al. Modified polystyrene anion exchange resins with long chain alkyl groups to enhance the aldolization reaction selectivity[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 452 :57-63.
- [22] Zhang W, Liang M, Lu C. Morphological and structural development of hardwood cellulose during mechanochemical pretreatment in solid state through pan-milling[J]. *Cellulose*, 2007, 14(5) :447-456.
- [23] Suganuma S, Nakajima K, Kitano M, et al. SO₃H-bearing mesoporous carbon with highly selective catalysis[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 143(2) :443-450.
- [24] Geng L, Yu G, Wang Y, et al. Ph-SO₃H-modified mesoporous carbon as an efficient catalyst for the esterification of oleic acid[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 427 :137-144.
- [25] 闫碌碌, 申锋, 王岩, 等. 两步法高效水解水稻秸秆制取木糖和葡萄糖[J]. *农业资源与环境学报*, 2016, 33(4) :355-360.
YAN Lu-lu, SHEN Feng, WANG Yan, et al. Efficient hydrolysis of rice straw into xylose and glucose by a two-step process[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2016, 33(4) :355-360. (in Chinese)