

# 水热条件下 Fe-resin 在 NaCl 溶液中对稻草的水解\*

杨 惠<sup>1,2\*\*</sup>, 贾立山<sup>2</sup>

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

**摘 要:** 在水热条件下利用 Fe-resin 在 NaCl 溶液中对稻草 (RS) 进行水解, 以稻草的转化率以及还原糖 (TRS)、平台化合物乙酰丙酸 (LA) 的收率为考察指标, 探讨了影响稻草水解的因素, 如反应器、稻草的目数、反应温度、反应时间、固液比、固固比、制备 Fe-resin 的 FeCl<sub>3</sub> 的浓度和 NaCl 的用量。筛选出稻草水解的最佳反应条件为水热反应釜、0.2 g 40~60 目稻草、0.15 g 10% 的 FeCl<sub>3</sub> 制备的 Fe-resin、反应温度 200 °C、反应时间 5 h、固液比 1 : 150 (g : mL)、固固比 4 : 3 (g : g) 和 1 g NaCl, 此条件下稻草的转化率为 87.5%, TRS 和 LA 的收率分别为 20.46% 和 7.60%, 对应的理论收率分别为 28.74% 和 10.67%。

**关键词:** 稻草水解; 水热反应; Fe-resin; NaCl 溶液

中图分类号: TQ351.36 文献标识码: A 文章编号: 1000-5684(2018)03-0285-05

DOI: 10.13327/j.jlau.2018.3485

引文格式: 杨惠, 贾立山. 水热条件下 Fe-resin 在 NaCl 溶液中对稻草的水解 [J]. 吉林农业大学学报, 2018, 40 (3): 285-289.

## Hydrolysis of Rice Straw over Fe-resin Catalyst in NaCl Solution under Hydrothermal Conditions

YANG Hui<sup>1,2\*\*</sup>, JIA Lishan<sup>2</sup>

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

**Abstract:** The hydrolysis of rice straw (RS) by Fe-resin in NaCl solution under hydrothermal conditions was investigated. Taking the conversion of RS, yield of total reducing sugar (TRS) and levulinic acid (LA) as the observation indexes, reactors, mesh of RS, reaction temperature, reaction time, solid-to-liquid ratio, solid-to-solid ratio, concentration of FeCl<sub>3</sub> solution for the preparation of Fe-resin, and mass of NaCl were studied. The optimum hydrolysis conditions of RS were hydrothermal reactor, 0.2 g 40-60 mesh rice straw, 0.15 g Fe-resin prepared in 10% FeCl<sub>3</sub> solution, reaction temperature 200 °C, reaction time 5 h, solid-to-liquid ratio 1 : 150 (g : mL), solid-to-solid ratio 4 : 3 (g : g) and 1 g NaCl. The conversion of RS was 87.5%, and the yield of total reducing sugar (TRS) and levulinic acid (LA) were 20.46% and 7.60%, and the corresponding theoretical yield were 28.74% and 10.67%, respectively, under those conditions.

**Key words:** hydrolysis of rice straw; hydrothermal reaction; Fe-resin; NaCl solution

\* 基金项目: 福建省科技计划项目 (2015Y0080)

作者简介: 杨惠, 女, 工程师, 研究方向: 生物质再利用。

收稿日期: 2016-11-15

\*\* 通信作者

我国是水稻的主产区,有丰富的稻草资源。近年来随着农村生活水平的提高,稻草秸秆作为民用燃料的比例越来越少,许多地方都出现了稻草秸秆就地燃烧的现象,造成了严重的环境污染<sup>[1]</sup>。因此,稻草秸秆的综合利用已经成为一个重要的问题<sup>[2]</sup>。如果能够将这些生物质资源转化为葡萄糖、木糖等还原糖(TRS)和乙酰丙酸(LA)等平台化合物,不仅可以为稻草资源的利用开辟新的途径,而且对降低LA的生产成本也具有重要的现实意义<sup>[3]</sup>。为此,本研究主要探讨稻草的水解。鉴于作者之前研究的Fe-resin在NaCl溶液中对微晶纤维素的水解有很好的表现,本研究也利用此催化体系水解稻草。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

稻草取自福建省龙岩市农村。先将稻草的秸秆和叶分离开,分别用去离子水洗净,在105℃下干燥至恒重后用粉碎机将其粉碎,然后用不同孔径的筛子将其筛分为4类,分别是>40目(0.375 mm)、40~60目(0.375~0.25 mm)、60~80目(0.25~0.18 mm)和<80目(0.18 mm)。秸秆和叶的元素分析和化学组分见表1。由表1可知,秸秆中的碳、氢含量比稻叶中的高,而且秸秆中的纤维素和半纤维素的含量比稻叶中的高,所以重点研究秸秆的水解,以下提到的稻草指的就是稻草秸秆(RS)。

表1 稻草秸秆和稻草叶的元素分析和化学组分  
Table 1. Elemental analysis and chemical composition of raw rice stalk and rice leaf %

项目	稻草秸秆	稻草叶
元素分析 <sup>a</sup> (干基)	C	38.840
	H	5.758
	N	0.065
	O <sup>b</sup>	55.340
H/C 摩尔比	1.78	1.80
O/C 摩尔比	1.07	1.14
化学组分 (干基)	纤维素	44.0
	半纤维素	27.2
	木质素	10.4
	灰分	10.1

注: a. 含量以干燥无灰基计; b. 以差值得出

### 1.2 试验试剂和 Fe-resin 的制备

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,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 的盐酸溶液中,40℃下磁力搅拌 5 h。静置 12 h 后,用去离子洗至中性,100℃干燥 5 h 后,将其记为 H-resin。将一定量的 H-resin 按 1:20 的固液比投放于不同浓度(5%, 10%, 20% 和 30%)的 FeCl<sub>3</sub> 溶液中,剩余步骤同 H-resin 的制备流程,得到固体催化剂(5% Fe-resin, 10% Fe-resin, 20% Fe-resin 和 30% Fe-resin),收集备用<sup>[4]</sup>。

### 1.3 稻草组分含量的分析方法

纤维素、半纤维素和木质素的含量同张红漫等的测定方法<sup>[5]</sup>。灰分的含量依据 Sluiter 等方法进行测定<sup>[6]</sup>。

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℃下干燥后的样品包裹在锡杯中,1150℃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。

### 1.4 试验流程

准确称取一定量的原料、预先设定剂量的催化剂和/或 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反应温度并恒温在所需考察的时间(即反应时间)内。反应结束后,取出反应釜,冷却至室温,过滤。反应液用 0.45 μm 的滤膜过滤后冷藏于温度为 4℃的冰箱中,以待组分含量的检测;滤渣用去离子水反复冲洗后放入干燥箱中,105℃下烘干至恒重,称重,计算转化率。

水解液中的 LA 和糠醛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。色谱柱为 OV-17 毛细色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),检测器温度、柱温和进样器温度分别为 250℃、170℃和 230℃。

还原糖(TRS)的含量用 DNS 法测定<sup>[7]</sup>。

计算公式如下:

$$Y_{\text{TRS(LA, furfural)}}(\%) = \frac{C_{\text{TRS(LA, furfural)}} \times V}{M} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Conversion}(\%) = \left(1 - \frac{M_R}{M}\right) \times 100 \quad (2)$$

$$Y_{\text{TRS(LA, furfural)}}^* (\%) = \frac{Y_{\text{TRS(LA, furfural)}}}{W_{\text{cellulose}} + W_{\text{hemicellulose}}} \times 100 \quad (3)$$

式中:  $C_{\text{LA}}$ 、 $C_{\text{TRS}}$  和  $C_{\text{furfural}}$  分别表示水解液中 LA、TRS 和糠醛的浓度 (mg/mL);  $V$  为反应液的体积 (mL);  $Y_{\text{LA}}$ 、 $Y_{\text{TRS}}$  和  $Y_{\text{furfural}}$  分别表示反应液中 LA、TRS 和糠醛的收率 (%);  $M$  和  $M_{\text{R}}$  分别表示反应前稻草的质量和反应后残渣的质量 (g); Conversion 为稻草的转化率;  $Y^*$  是 TRS、LA 和糠醛的理论收率;  $W_{\text{cellulose}}$  和  $W_{\text{hemicellulose}}$  分别表示稻草中纤维素和半纤维素的含量 (%)。

## 2 结果与分析

### 2.1 反应器对水解反应的影响

表 2 为 40~60 目的稻草在 200 °C 的带有搅拌器的反应釜和不带搅拌器的反应釜 (水热反应釜) 中反应 5 h 后的产物收率和转化率。从表中可以看出, 搅拌与否对产物分布和稻草的转化率几乎无影响。搅拌虽然有利于稻草与水解离出来的  $\text{H}^+$  的接触, 但是同时削弱了能使二者进行反应的范德华力<sup>[8]</sup>, 使得搅拌未能提高产物的收率和稻草的转化率。结合能耗方面的考虑, 使用水热釜对稻草进行水解是较好的选择。

表 2 稻草在不同反应器中水解后的产物收率和转化率  
Table 2. Yield of products and conversion of RS in different reactors %

反应器	还原糖	乙酰丙酸	转化率
反应釜 (带有搅拌器)	14.34	2.85	65.0
水热釜 (不带搅拌器)	14.25	2.97	64.4

### 2.2 稻草目数对水解反应的影响

为了筛选出稻草的最佳水解目数, 将 >40 目、40~60 目、60~80 目和 <80 目的稻草置于水热釜中在 200 °C 下反应 5 h。稻草水解后的产物收率和转化率见表 3。由表 3 可知, 稻草的转化率随着颗粒直径的减小而增大, 当稻草为 40~60 目时, 稻草的转化率达到 65%, 这是因为随着稻草颗粒直径的减小, 稻草的比表面积增大, 使得稻草与水更好地接触, 从而提高了稻草的转化率。当稻草为 60~80 目时, 转化率和产物的收率与 40~60 目时几乎相同。当稻草为 >80 目时, 稻草的转化率与 60~80 目时相比略有下降, 这是因为固体酸表

面的有效催化活性基团的数量是一定的, 当稻草的直径过小时, 比表面积过大, 反而使部分稻草不能接触到活性基团, 而且将稻草粉碎过细所需能耗更多<sup>[9]</sup>。因此确定 40~60 为最佳反应目数。

表 3 不同目数稻草水解后的产物收率和转化率  
Table 3. Yield of products and conversion of RS with different meshes %

稻草目数	还原糖	乙酰丙酸	转化率
>40	14.06	2.46	60.2
40~60	14.34	2.85	65.0
60~80	14.93	2.31	65.6
<80	15.61	2.05	64.6

### 2.3 反应温度对水解反应的影响

在 40~60 目稻草 0.2 g、固液比为 1:150、反应时间为 5 h 的条件下, 考察反应温度分别为 160 °C、180 °C、200 °C、220 °C 时对稻草水解的影响。由表 4 可知, 反应温度低于 180 °C 稻草的转化率较低, 水解液中也检测不到 LA, 这表明低温抑制糖的降解, 不利于 LA 的生成<sup>[10]</sup>。当反应温度从 180 °C 升高至到 200 °C 时, 稻草的转化率由 44.0% 增至 65.0%, TRS 的收率也随之提高, 平台化合物有糠醛转化为 LA。当温度升高至 220 °C 时, 稻草的转化率呈现增大趋势, 但是产物的收率下降。这是因为在温度较高的条件下, 产物中的糖转化为其他溶于水的物质<sup>[11]</sup>。因此, 最佳反应温度为 200 °C。

表 4 反应温度对稻草水解的影响 %  
Table 4. Effect of reaction temperature on RS hydrolysis %

反应温度/°C	TRS	糠醛	LA	转化率
160	3.51	1.61	—	35.6
180	6.72	3.83	—	44.0
200	14.34	—	2.94	65.0
220	10.32	—	4.35	72.2

注: “—”表示未测出此物质

### 2.4 反应时间对水解反应的影响

在 40~60 目稻草 0.2 g、固液比为 1:150、反应温度为 200 °C 的条件下, 考察反应时间分别为 3 h、4 h、5 h、6 h 时对稻草水解的影响。由表 5 可知, 当反应时间从 3 h 延长到 5 h 时, 稻草的转化率由 56.4% 增至 65.0%, TRS 和 LA 的收率分别提高了 3.82% 和 1.92%。当时间延长至 6 h 时, 稻草的

转化率呈现增大趋势,但是产物的收率下降。这是由于在温度较高的条件下,反应时间过长时,产物中的糖发生了分解反应转化为其他溶于水的物质<sup>[12]</sup>。因此,最佳反应时间为5 h。

表 5 反应时间对稻草水解的影响

Table 5. Effect of reaction time on RS hydrolysis %

t/h	还原糖	乙酰丙酸	转化率
3	10.52	0.98	56.4
4	12.34	1.53	61.2
5	14.34	2.90	65.0
6	12.92	2.17	67.7

2.5 固液比对水解的影响

在 40~60 目稻草 0.2 g、反应温度为 200 °C、反应时间为 5 h 的条件下,考察不同固液比(稻草质量与水的体积比 g : mL)为 1 : 150 时水解反应最佳。固液比过大影响反应体系的混合流动,使稻草与固体酸表面作用基团不能良好接触,影响非均相催化使水解反应;固液比过小,即水太多催化剂量太少,也不利于稻草与催化剂表面的活性基团的接触<sup>[13]</sup>。因此,确定最佳固液比为 1 : 150,此时稻草水解收率为 65.0%,TRS 和 LA 的收率分别为 14.34%和 2.85%。

表 6 固液比对稻草水解的影响 %

Table 6. Effect of solid-to-liquid ratio on RS hydrolysis

固液比(g : mL)	还原糖	乙酰丙酸	转化率
1 : 50	4.58	0.56	48.8
1 : 100	10.38	1.65	57.3
1 : 150	14.34	2.85	65.0
1 : 200	10.26	2.36	70.1

2.6 固固比对水解反应的影响

在 40~60 目稻草 0.2 g、固液比为 1 : 150、反应温度为 200 °C、反应时间为 5 h 的条件下,考察了固固比(稻草与 Fe-resin 的质量比)对稻草水解的影响,产物分布和稻草的转化率见表 7。当固固比由 4 : 1 升至 4 : 3 时,稻草的转化率由 68.5%增至 73.5%,TRS 和 LA 的收率分别增加了 5.04%和 2.44%。当固固比增至 4 : 4 时,稻草的转化率和产物收率均下降。这表明稻草水解反应存在一个合适的固固比。Fe-resin 的作用部位为其表面的酸性基团,当固体酸太少时,稻草不能充

分与酸性基团接触,导致固体酸不能最大限度地水解稻草;当固体酸过多时,稻草可以接触到酸性基团,但催化剂太多会影响反应体系的混合流动,导致使稻草的转化率下降<sup>[14-15]</sup>。因此 4 : 3 的固固比为最佳,此时的转化率为 73.5%。

表 7 固固比对稻草水解的影响 %

Table 7. Effect of solid-to-solid ratio on RS hydrolysis

固固比(g : g)	还原糖	乙酰丙酸	转化率
4 : 1	12.27	2.45	68.5
4 : 2	14.41	3.81	70.5
4 : 3	17.31	4.89	73.5
4 : 4	14.74	3.48	71.5

2.7 不同浓度 FeCl<sub>3</sub> 制备的 Fe-resin 对水解反应的影响

利用不同浓度的 FeCl<sub>3</sub> 溶液制备的 Fe-resin 在 200 °C 下水解稻草 5 h。由表 8 可以看出,与以 H-resin 为催化剂时 TRS 和 LA 的收率以及稻草的转化率相比,Fe-resin 具有更好的催化效果。当 FeCl<sub>3</sub> 溶液的浓度从 5%增大到 10%时,TRS 和 LA 的收率以及稻草的转化率都提高。但是当 FeCl<sub>3</sub> 溶液的浓度增大到 30%时,产物的收率呈现下降趋势。当制备 Fe-resin 的 FeCl<sub>3</sub> 的浓度为 10%时,TRS 和 LA 的收率达到最高值。

表 8 不同浓度 FeCl<sub>3</sub> 制备的 Fe-resin 和 NaCl 用量对稻草水解的影响

Table 8. Effect of FeCl<sub>3</sub> solution concentration for the preparation of Fe-resin and mass of NaCl on RS hydrolysis %

序号	催化剂	TRS	LA	转化率
1	空白	14.34	2.85	65.0
2	H-resin	15.60	3.62	69.2
3	5% Fe-resin	15.88	3.42	68.4
4	10% Fe-resin	17.27	4.92	73.5
5	20% Fe-resin	13.57	5.78	79.6
6	30% Fe-resin	12.51	5.23	77.6
7	10% Fe-resin/0.5 g NaCl	18.52	5.28	82.4
8	10% Fe-resin/1 g NaCl	20.46	7.60	87.5
9	10% Fe-resin/2 g NaCl	18.53	6.23	85.4

2.8 NaCl 用量对水解反应的影响

由表 8 可知,加入 NaCl 使稻草的转化率、TRS 和 LA 的收率都有所提高。当 NaCl 加入量

为 1 g 时,TRS、LA 和稻草的转化率达到最高值,分别为 20.46%、7.60% 和 87.5%,TRS、LA 的理论收率分别为 28.74% 和 10.67%。

### 3 结 论

本研究以稻草的转化率、还原糖 (TRS) 和平台化合物乙酰丙酸 (LA) 的收率为评价指标,通过单因素试验考察了反应器、稻草的目数、反应温度、反应时间、固液比、固固比、制备 Fe-resin 的  $\text{FeCl}_3$  的浓度和 NaCl 的用量对稻草水解的影响,筛选出最佳条件为水热釜、0.2 g 40~60 目稻草、0.15 g 10% 的  $\text{FeCl}_3$  制备的 Fe-resin、反应温度 200 °C、反应时间 5 h、固液比 1:150 (g:mL)、固固比 4:3 (g:g) 和 1 g NaCl。此条件下稻草的转化率为 87.5%,TRS 和 LA 的收率分别为 20.46% 和 7.6%,对应的理论收率分别为 28.74% 和 10.67%。

#### 参考文献:

- [1] 任晓冬,史旭洋,尚鑫,等.木质纤维素预处理研究进展[J].吉林农业大学学报,2016,38(5):567-570.
- [2] 何艳峰,李秀金,方文杰,等.NaOH 固态预处理对稻草中纤维素结构特性的影响[J].可再生能源,2007,25(5):31-34.
- [3] 陈光,吴卓夫,张兆业.秸秆综合利用研究动态及展望[J].吉林农业大学学报,2016,38(5):505-510.
- [4] Yang Hui,Wang Liqing,Jia Lishan 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.
- [5] 张红漫,郑荣平,陈敬平,等. NREL 法测定木质纤维素原料组分的含量[J].分析试验室,2010,29(11):15-18.
- [6] Sluiter A,Hames B,Ruiz R et al. Determination of ash in biomass [R].US:National Renewable Energy Laboratory,2008.
- [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] Lanzafame P,Temi D M,Perathoner S, et al. Direct conversion of cellulose to glucose and valuable intermediates in mild reaction conditions over solid acid catalysts [J]. Catalysis Today, 2012, 179(1):178-184.
- [9] 朱建良,凌吉廷,项巍,等.树脂型固体酸催化水解稻草秸秆的新工艺研究[J].现代化工,2011,31(2):37-39.
- [10] Dee S J,Bell A T. A Study of the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose dissolved in Ionic liquids and the factors influencing the dehydration of glucose and the formation of humins [J]. Chem Sus Chem, 2011, 4(8): 1166-1173.
- [11] Fang Q,Hanna M A. Experimental studies for levulinic acid production from whole kernel grain sorghum [J]. Bioresource Technology, 2002, 81(3): 187-192.
- [12] Xiang Q, Lee Y Y, Torget R W. Kinetics of glucose decomposition during dilute-acid hydrolysis of lignocellulosic biomass [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2004 (113-116): 1127-1138.
- [13] 张宁,刘爽,刘冬莲.超声波协同固体酸水解花生壳制备乙酰丙酸的研究[J].中国农业科技导报,2013,15(1):164-169.
- [14] 张宁.固体酸  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  水解花生壳制备乙酰丙酸[J].化学世界,2014(3):154-157.
- [15] 李湘苏,余先纯.超声波预处理协同固体酸水解小麦秸秆制备乙酰丙酸的研究[J].安徽农业科学,2010,38(26):14236-14238.

(责任编辑:赵丽华)