

马小华,张西亚,袁 红.微波辅助预处理对玉米秸秆中纤维素含量的影响及响应面优化[J].江苏农业科学,2013,41(10):228-230.

微波辅助预处理对玉米秸秆中纤维素含量的影响及响应面优化

马小华,张西亚,袁 红

(北方民族大学化学与化学工程学院,宁夏银川 750021)

摘要:在微波辅助下,采用稀硫酸法对玉米秸秆进行预处理。结果显示,相比较于常规加热,微波辅助的预处理过程能有效提高纤维素含量。采用单因素研究微波加热条件下液固比、预处理时间、温度对纤维素含量的影响,在此基础上,采用响应面法对反应条件进行优化,优化结果为:预处理温度 99.98 ℃,时间 1.0 h,稀酸浓度为 2%,液固比 10 mL : 1 g,此时纤维素含量达到 63.47%。

关键词:微波;预处理;纤维素;响应面;玉米秸秆

中图分类号: S216.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)10-0228-03

各类化石资源正日益枯竭,能源问题也面临着严峻考验,开发和利用生物质可再生能源是缓解化石资源紧张的途径之一,燃料乙醇是目前世界生产量和使用规模最大的生物液体燃料^[1-2]。我国有丰富的廉价植物纤维,其中秸秆年总量约 7 亿 t,稻壳约 0.4 亿 t,林木废弃物约 2 亿 t,加上数量巨大的林业纤维废料和工业纤维废渣,每年可利用的植物纤维总量可达 20 亿 t 以上^[3]。用植物纤维生物质为原料生产燃料乙醇对我国经济和社会的可持续发展具有十分重大的意义。

植物纤维制取乙醇的工艺主要分为 3 步:原料预处理、水解糖化和发酵过程。植物纤维的预处理过程是植物纤维制取燃料乙醇的关键步骤^[4-6],植物纤维原料具有致密复杂的结构,纤维素被半纤维素和木质素高度结合覆盖,很难被水解生成糖,因此,只有通过原料预处理过程(化学、物理方法)降低木质素和半纤维素与纤维素的结合度。而现行的原料预处理方法普遍存在能耗高的问题,导致整个生产成本居高不下,制约了植物纤维制备燃料乙醇的开发与生产^[5,7]。微波辐射属于内加热方式,能使极性分子产生高频振动,达到迅速加热反应的目的^[8],是高效节能的加热方式,微波可提高许多化学反应速率,缩短反应时间。微波用于植物纤维预处理工艺的相关研究报道较少^[9-11]。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

玉米秸秆产于宁夏北方民族大学附近,粉碎、过筛(16 目),水洗,80 ℃烘至恒重,贮存备用。其他各种试剂均为分

析纯。

1.2 方法

采用玉米秸秆为原料,采用稀硫酸法进行预处理,考察在常规、微波加热下,经过酸处理后秸秆中纤维素、半纤维素及木质素含量;采用单因素方法研究微波加热下,液固比、预处理时间及温度对纤维素含量的影响,在此基础上采用响应面法对反应条件进行优化,并得到最优反应条件下的纤维素含量。

1.3 预处理工艺

称取粉碎后的秸秆 15 g,分别按 5 mL : 1 g、7 mL : 1 g、10 mL : 1 g、12 mL : 1 g、15 mL : 1 g 的固液比(g : mL)加入浓度为 2% 的 H₂SO₄ 溶液,微波反应器(意大利 MILESTONE 公司生产,START S 型)输出功率为 300 W,分别在 90、100、110 ℃下搅拌处理 0.5 ~ 2.0 h,抽滤,残渣用热水洗至中性,于 80 ℃烘至恒重,取样作纤维物料组分(纤维素、半纤维素、木质素)测定。

1.4 纤维物料组分测定

采用硝酸乙醇法^[12]测定秸秆的纤维素含量,采用 2 mol/L 盐酸水解法结合 DNS 法测定还原糖含量及秸秆的半纤维素含量^[13-14],采用硫酸法^[15]测定秸秆中的木质素含量。

2 结果与分析

2.1 不同加热方式对玉米秸秆中纤维素含量的影响

在液固比为 10 mL : 1 g、反应时间为 1 h、温度为 100 ℃条件下进行常规加热与微波加热,再测定纤维素、半纤维素及木质素含量,结果(表 1)显示,微波加热所得目标产物纤维素的含量更高,可能是电磁波能够穿透到介质内部,加热更均匀,使半纤维素水解更充分,因而纤维素含量升高。

表 1 不同加热方式对纤维素含量的影响

加热方式	含量(%)		
	纤维素	半纤维素	木质素
常规	34.39	26.62	15.68
水浴	54.82	14.13	20.12
微波	61.00	7.12	21.40

收稿日期:2013-03-21

基金项目:国家自然科学基金(编号:21266001/B060905);宁夏回族自治区科技支撑计划(编号:2012zyg008);北方民族大学自主科研基金(编号:2011ZQY033)。

作者简介:马小华(1964—),女,陕西榆林人,硕士,副教授,从事有机物合成研究。E-mail:mxh6464@163.com。

通信作者:袁 红,博士,副教授,从事可再生能源研究。E-mail:yhyxw_co@163.com。

2.2 微波加热下预处理工艺的单因素试验结果

在微波加热条件下,液固比、反应时间及温度对秸秆纤维素含量的影响如图 1 所示。硫酸浓度为 2%,固液比分别为 5 mL : 1 g、7 mL : 1 g、10 mL : 1 g、12 mL : 1 g、15 mL : 1 g,100 ℃条件下反应 1 h 的纤维素含量,由图 1-a 看出,液固比小于 12 mL : 1 g 时,随着液固比的增加,纤维素含量也增加;当液固比为 12 mL : 1 g 时,纤维素含量可达 62.83%;之后随着液固比的增加,纤维素含量降低。由于反应体系增加,使单位体积输入的微波功率下降,导致半纤维素水解溶出率降低和纤维素含量下降。图 1-b 给出了液固比为 12 mL : 1 g、硫酸浓度为 2%、100 ℃条件下,不同反应时间对稻壳中纤维素含量的影响。结果显示,反应时间在 1 h 时,纤维素含量最高,为 62.83%,之后随着反应时间的延长纤维素含量降低。图 1-c 给出了液固比为 12 mL : 1 g,硫酸浓度为 2%,反应时间为 1 h 条件下,温度分别在 90、100、110 ℃下的纤维素含量。结果显示,反应温度在 100 ℃条件下(溶液沸腾),纤维素含量最大。

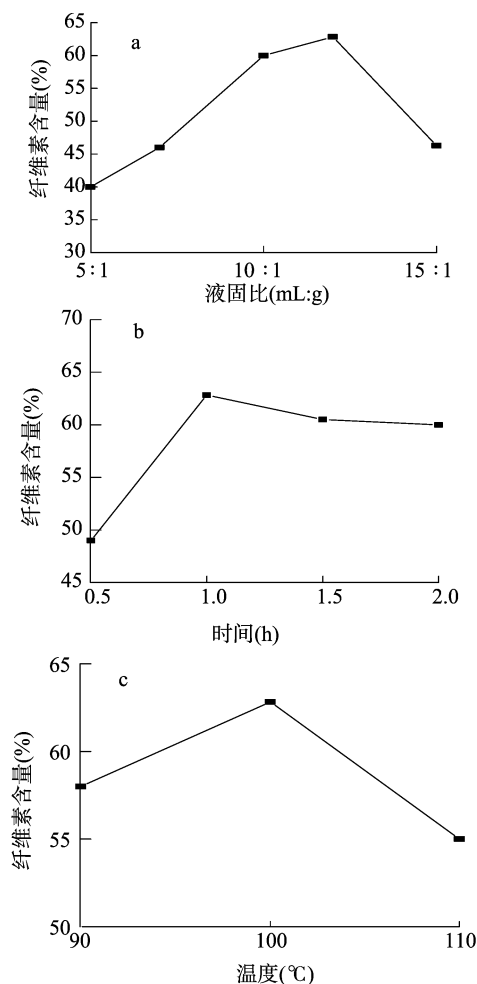


图1 液固比、时间及温度对纤维素含量的影响

2.3 微波加热条件下预处理工艺的响应面优化

2.3.1 试验结果与预测结果 预处理过程中对纤维素含量影响的主要因素有温度、时间、液固比、 H_2SO_4 浓度,对上述因素进行响应面 4 因素 2 水平设计试验,如表 2 所示。

表 2 玉米秸秆纤维素含量预处理工艺响应面因素水平

水平	温度 (℃)	时间 (h)	硫酸浓度 (%)	液固比 (mL : g)
1	90	1	1.5	10 : 1
2	100	2	2.0	12 : 1

根据试验设计,使用 Design - Expert software (version 7.1) 进行响应面设计,得到纤维素含量的实际值与预测值(表 3)。

表 3 响应面试验设计及预测结果

试验号	温度 (℃)	时间 (h)	硫酸浓度 (%)	液固比 (mL : g)	纤维素含量 (%)	
					实际值	预测值
1	100	2.0	1.5	12 : 1	58.38	59.45
2	90	1.0	2.0	12 : 1	58.13	58.45
3	100	1.0	1.5	10 : 1	61.00	58.44
4	90	2.0	2.0	10 : 1	59.26	58.46
5	100	1.0	1.5	12 : 1	59.81	58.83
6	90	1.0	1.5	12 : 1	55.46	55.99
7	90	2.0	2.0	12 : 1	59.46	58.86
8	90	2.0	1.5	12 : 1	57.88	56.40
9	100	2.0	2.0	12 : 1	59.03	61.70
10	100	1.0	2.0	10 : 1	59.36	60.89
11	90	2.0	1.5	10 : 1	56.78	56.01
12	90	1.0	2.0	10 : 1	60.45	58.05
13	100	2.0	2.0	10 : 1	60.59	61.30
14	100	1.0	2.0	12 : 1	62.83	61.29
15	90	1.0	1.5	10 : 1	50.50	55.59
16	100	2.0	1.5	10 : 1	59.55	58.85

温度、时间、液固比、硫酸浓度 4 因素对纤维素含量影响的响应面曲线(图 2)显示,4 因素相互之间的交互作用不明显。

2.3.2 优化分析 采用响应面数字化优化方法,得到温度、时间、液固比、浓度各因素及纤维素含量的最佳值,其中,因素及响应值(收率)的范围设置列于表 3,得到最佳的因素值:温度为 99.98 ℃,时间为 1.0 h,硫酸浓度为 2%,液固比为 10.0 mL : 1 g,在此条件下,所得纤维素含量的最优模拟值是 61.18%。

为了验证优化结果的真实性,在最优的工艺操作条件下,即温度为 99.98 ℃,时间为 1.0 h,硫酸浓度为 2%,液固比为 10.0 mL : 1 g 下,实测值为 63.47%,与模拟值得相对误差为 4%,实测值与模拟值之间相差很小。

3 结论

采用玉米秸秆为原料,稀硫酸法进行预处理,考察了在常规、微波加热条件下,经过酸处理后秸秆中纤维素、半纤维素及木质素含量,与常规加热比较,微波辅助预处理能有效提高纤维素的含量。采用单因素方法研究微波加热,固液比、预处理时间、温度对纤维素含量的影响,在此基础上采用响应面法对反应条件进行优化,优化结果为:预处理温度 99.98 ℃、时间为 1.0 h、稀酸浓度为 2%、液固比为 10.0 mL : 1 g 时,纤维素含量达到 63.47%。

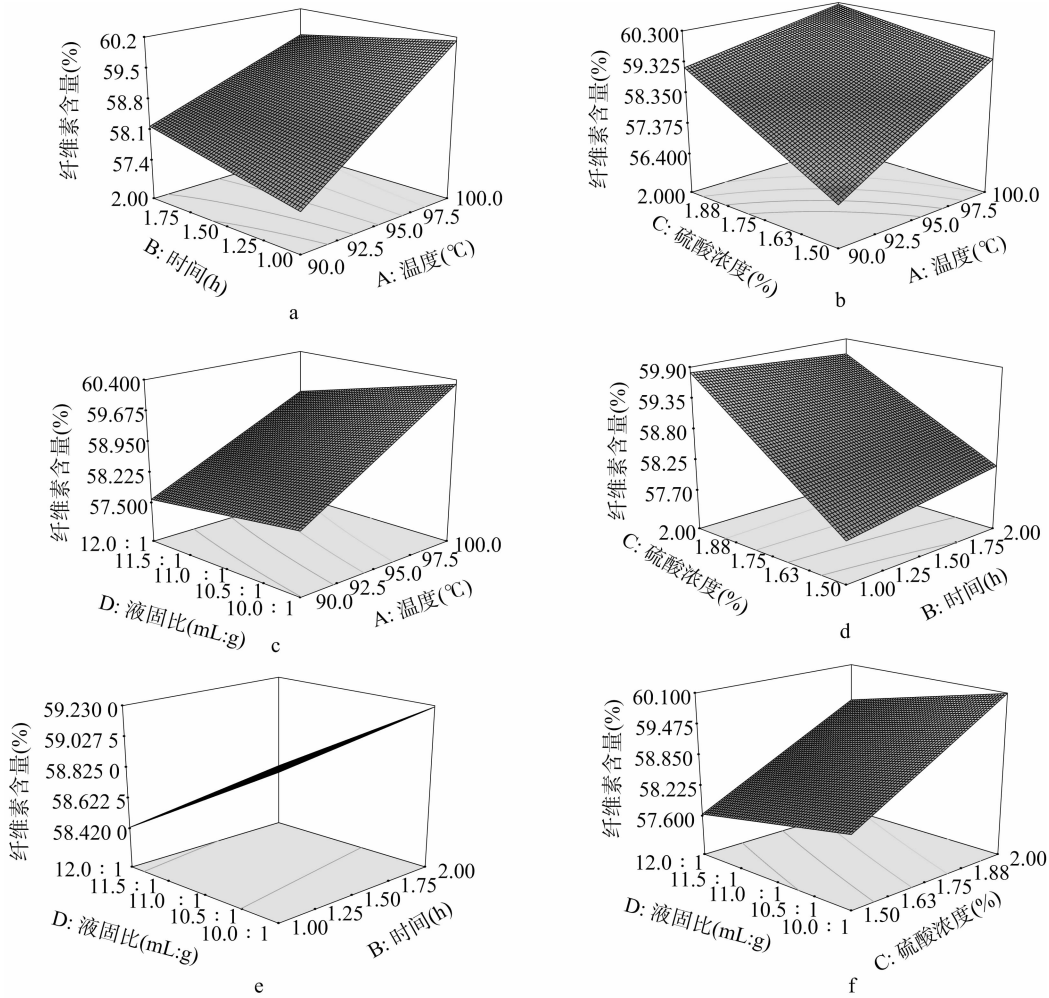


图2 玉米秸秆纤维素提取的三维响应面曲线

表 3 数字化优化所有因素和相应值的最优化标准

因素	目标	试验条件下限	试验条件上限
温度(℃)	在范围内	90	100
时间(h)	在范围内	1.0	2.0
液固比(mL:g)	在范围内	10:1	12:1
硫酸浓度(%)	在范围内	1.5	2.0
纤维素含量(%)	最大化	55.46	61.3

参考文献:

[1] Ayhan D. Bioethanol from cellulosic materials; a renewable motor fuel from biomass[J]. Energy Sources, 2005, 27: 327 - 337.

[2] Talebnia F, Karakashev D, Angelidaki I. Production of bioethanol from wheat straw; an overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(13): 4744 - 4753.

[3] 宋安东, 裴广庆, 王凤芹, 等. 中国燃料乙醇生产用原料的多元化探索[J]. 农业工程学报, 2008, 24(3): 302 - 307.

[4] 孙万里. 稻草秸秆的预处理及生产乙醇的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2010.

[5] 潘晓辉. 微波预处理玉米秸秆的工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.

[6] Balat M, Balat H, Öz C. Progress in bioethanol processing[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2008, 34: 551 - 573.

[7] Galbe M, Zacchi G. Pretreatment of lignocellulosic materials for efficient bioethanol production[J]. Adv Biochem Eng/Biotechnol, 2007, 108: 41 - 65.

[8] 刘龙飞, 陈莫宇, 邱竹. 微波促纤维素超稀酸水解研究[J]. 可再生能源, 2011, 29(5): 89 - 93.

[9] 余先纯, 李湘苏, 龚铮午. 响应面优化微波预处理杨木发酵制备燃料乙醇研究[J]. 林业实用技术, 2010(9): 5 - 7.

[10] 李静, 杨红霞, 杨勇, 等. 微波强化酸预处理玉米秸秆乙醇化工艺研究[J]. 农业工程学报, 2007, 23(6): 199 - 202.

[11] 李红艳, 张增强, 李荣华, 等. 微波辅助酸预处理玉米秸秆水解条件研究[J]. 环境科学学报, 2009, 29(12): 2557 - 2566.

[12] 王林风, 程远超. 硝酸乙醇法测定纤维素含量[J]. 化学研究, 2011, 22(4): 52 - 55, 71.

[13] 熊素敏, 左秀凤, 朱永义. 稻壳中纤维素、半纤维素和木质素的测定[J]. 粮食与饲料工业, 2005(8): 40 - 41.

[14] 麻越佳. 稻壳制备燃料乙醇及综合利用[D]. 长春: 吉林大学, 2011.

[15] 刘书钗. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 28 - 31.