

DOI:10.13718/j.cnki.xsxb.2017.05.008

蔗渣碱氧预处理及酸解转化乙酰丙酸研究^①

徐超¹, 宋奇², 郑均林², 孔德金², 齐会民¹

1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237;

2. 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208

摘要:以蔗渣为原料,采用碱氧预处理法从蔗渣中分离纤维素和木质素,分析碱氧作用机理,并酸解预处理得到的纤维素制备乙酰丙酸,考察了不同预处理条件对后续酸解转化的影响.结果表明:蔗渣在 120 °C 的 4% NaOH/1.2% H₂O₂ 溶液中蒸煮 4 h,纤维素百分比可从 46.5% 提升至 78.6%. NaOH 和 H₂O₂ 均能使原料中纤维素百分比提高,但作用机理有所不同. NaOH 的作用是溶解蔗渣中非纤维素组分,提高纤维素所占百分比; H₂O₂ 的作用是氧化降解 NaOH 溶液中的木质素,降低溶液粘度并提高溶解能力,减少纤维素表面残留的木质素.在碱氧预处理过程中,蔗渣中的纤维素会有一定流失,并且残留的纤维素在 NaOH 溶液中得到了晶化,不利于后续的酸解转化,纤维素的有效转化率始终维持在 35% 左右.

关键词:预处理;分离;纤维素;乙酰丙酸

中图分类号: TQ914.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-5471(2017)05-0047-07

每年在地球上会生成多达 2 000 亿 t 的农林废弃物(秸秆、玉米芯、蔗渣等)^[1-2], 作为一类废弃资源,其潜在价值长久以来被人们所忽视,但随着传统化石资源日益走向枯竭^[3], 这部分资源的转化利用逐渐成为人们关注的焦点.农林废弃物中的主要成分是木质纤维素,其本身是由纤维素、半纤维素、木质素组成的复杂高分子复合体,大量存在于植物细胞壁中^[4]. 3 种组分中尤以纤维素的转化利用最为广泛,可通过酯化和醚化反应制备多种高分子衍生物^[5-7],同时其水解产物葡萄糖可在不同的催化体系中转化为多样的小分子化学品^[8],如 2,5-呋喃二酸、5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸等^[9-11].

天然木质纤维素类生物质有着复杂的化学组分和微观结构,从某种意义上来说,这阻碍了对纤维素的大规模应用.为了研发具有针对性的工艺路线,对原料进行合理的预处理,分离纯化其中的纤维素至关重要.碱氧预处理工艺相比于其他方法具有优异的选择性和较快的反应速率,在纤维素的分离中体现出优势.周殿芳等^[12]采用碱/双氧水预处理玉米秸秆并进行酶解,结果表明最佳的工艺条件为氢氧化钠百分浓度为 5%、双氧水百分浓度为 2.5%、固液比 1:20、浸泡时间 72 h,此时木质素的去除率为 61.52%,酶解糖得率为 39.03%.王洋等^[13]采用超声辅助的碱氧法预处理秸秆,在氢氧化钠百分浓度为 1.54%、双氧水百分浓度为 0.6%、超声功率 1 160 W、超声时间 50 min、水浴温度 78.94 °C 的条件下处理后,秸秆中木质素相对百分比下降了 54.16%.

在碱氧预处理木质纤维素类生物质过程中,纤维素虽然能够被较大程度地纯化,但其质量也会有一定的流失,使后续酸解转化的产能下降,同时纤维素在预处理中的结构变化也会对后续转化造成影响.因此,针对纤维素的酸解体系,是否有必要先预处理原料提纯纤维素是一个矛盾点.本文以蔗渣为研究对象,采

① 收稿日期: 2016-10-28

作者简介: 徐超(1991-),男,上海人,硕士研究生,主要从事生物质资源转化利用研究.

用碱氧预处理分离得到不同纯度的纤维素进行高温酸解制备乙酰丙酸并与直接使用原料酸解的结果作比较,分析碱氧预处理对后续酸解转化的影响,为木质纤维素高效转化技术的研发提供相关依据。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

糖工业废料蔗渣(产自广西,组分百分比:纤维素 46.5%、半纤维素 20.5%、木质素 19.3%、水分 10.2%、无机物 2.4%、其他 1.1%,美国可再生能源实验室的方法测定),30%过氧化氢(AR,国药集团化学试剂有限公司),氢氧化钠(AR,国药集团化学试剂有限公司),氯化钠(AR,国药集团化学试剂有限公司),98%硫酸(AR,国药集团化学试剂有限公司),D-葡萄糖(AR,国药集团化学试剂有限公司),D-木糖(AR,国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 试验方法

1.2.1 蔗渣的碱氧预处理分离纤维素和木质素

准确称取 5 g 蔗渣和 50 mL 去离子水加入 100 mL 规格的水热反应釜中,并加入一定质量的氢氧化钠和 30%双氧水。将水热反应釜置入鼓风烘箱在 120 °C 条件下反应 4 h。反应完毕后,过滤分离产物,固体淋洗至中性后在 105 °C 烘箱干燥,得到粗纤维素。滤液通过硫酸溶液调节 pH 值至 4~5,此时溶液中析出絮状物,静置 1 h 使其充分絮凝,过滤回收固体并干燥后得到粗木质素。通过不同表征方法对产物的组成和结构进行表征。

1.2.2 纤维素酸解制备乙酰丙酸

在 100 mL 的水热反应釜中加入 50 mL 5%硫酸溶液,加入 3 g 预处理所得的纤维素作为原料,并加入 3 g 氯化钠作为助催化剂,磁力搅拌 5 min。将水热反应釜置入鼓风烘箱按 RT→120 °C,2 h→180 °C,3 h→RT 的加热程序进行反应,抽滤分离反应产物并收集。

1.3 表征方法^[14]

采用美国可再生能源实验室(National Renewable Energy Laboratory, NREL)的方法对生物质中的纤维素、半纤维素和木质素百分比进行测定。在 30 °C 条件下,用 3 mL 72% H₂SO₄ 溶液酸解 0.3 g 生物质样品 1 h,在此期间每隔 10 min 进行一次搅拌,完毕后加入 84 mL 去离子水将 H₂SO₄ 溶液稀释至 4%,并在 120 °C 下温和酸解样品,一定时间后过滤分离产物,固体在 105 °C 干燥称量,得到木质素的质量。滤液经 NaOH 溶液中和后,通过 HPLC 测定其中葡萄糖和木糖的浓度,再换算得到纤维素和半纤维素的质量。糖溶液采用赛默飞世尔科技公司的 Thermofisher U3 000 液相色谱仪进行分析。葡萄糖和木糖定量分析采用的色谱条件为色谱柱:菲罗门 PRM-Pb(7.5×200 mm);流动相:水;流速:0.55 mL/min;柱温:65 °C;检测器:CAD RS。原料及产物中纤维素、半纤维素和木质素的百分比 C 及去除率 R 的计算公式如下:

$$C_{\text{Cel}} = \frac{m_{\text{Cel}}}{m_{\text{Bio}}} = \frac{m_{\text{Glu}} \times 0.9}{m_{\text{Bio}}}, R_{\text{Cel}} = 1 - \frac{C_{\text{Cel}}}{C_{\text{Cel}-0}}$$

$$C_{\text{Hem}} = \frac{m_{\text{Hem}}}{m_{\text{Bio}}} = \frac{m_{\text{Xyl}} \times 0.88}{m_{\text{Bio}}}, R_{\text{Hem}} = 1 - \frac{C_{\text{Hem}}}{C_{\text{Hem}-0}}$$

$$C_{\text{Lig}} = \frac{m_{\text{Lig}}}{m_{\text{Bio}}}, R_{\text{Lig}} = 1 - \frac{C_{\text{Lig}}}{C_{\text{Lig}-0}}$$

式中,下标 Bio,Cel,Hem,Lig,Glu,Xyl 分别表示原料、纤维素、半纤维素、木质素、葡萄糖、木糖; $C_{\text{Cel}-0}$, $C_{\text{Hem}-0}$ 和 $C_{\text{Lig}-0}$ 分别表示原料中纤维素、半纤维素和木质素的初始百分比; 0.9 和 0.88 来自于纤维素和半纤维素完全水解至葡萄糖和木糖的摩尔质量折算。

酸解液采用岛津的 AOC-20i 气相色谱仪进行分析。乙酰丙酸(LA)定量分析采用的色谱条件为色谱柱:FFAP 毛细管柱(30 m×0.32 mm×0.4 μm);气化室温度:250 °C;压力:135 kPa;柱温:220 °C;总流量:116 ml/min;检测器温度:250 °C;尾吹流量: N₂, 30 ml/min;氢气流量:40 ml/min;检测器:FID。纤维

素的有效转化率 α 及乙酰丙酸的质量产率 Y 计算公式如下:

$$\alpha = \frac{C_{LA}}{C_{LA-\max}} = \frac{0.9 \times 50 \times M_{Glu} \times C_{LA}}{m_{Cel} \times M_{LA}}$$

$$Y_{LA} = \frac{m_{LA}}{m_{Bio}} = \frac{50 \times C_{LA}}{m_{Bio}}$$

式中, C_{LA} ——乙酰丙酸浓度; $C_{LA-\max}$ ——乙酰丙酸理论最大浓度; m_{Bio} ——原料质量; M_{Glu} ——葡萄糖摩尔质量; m_{Cel} ——纤维素质量; M_{LA} ——乙酰丙酸摩尔质量, 50 来自于溶液质量, 0.9 来自于纤维素完全水解至葡萄糖的摩尔质量折算。

采用日本 RIGAKU 公司 D/max-2500 型 X 射线衍射仪考察不同反应条件下纤维素的结晶度变化, CuK α (X 射线发射器的阳极靶材料为 Cu, K 层电子跃迁得到 α 射线, $\lambda = 0.1543 \text{ nm}$), 管电压 20 kV, 管电流 20 mA, 扫描速度 2/min, 扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$; 采用日本 JEOL 公司的 SEM 7500F 型冷场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察不同反应条件下得到的纤维素的表面形貌; 采用由德国 NETZSCH 公司生产的 STA449F3-QMS403 热分析仪考察产物在空气气氛中的热稳定性. 实验气氛为空气, 气流量为 50 ml/min, 升温速率为 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 实验温度从室温至 600 $^\circ\text{C}$, 实验选取试样质量控制在 $(10 \pm 1) \text{ mg}$ 范围内。

2 结果与分析

2.1 氢氧化钠和双氧水对产物产率及组成的影响

图 1 和图 2 分别是 NaOH 和 H_2O_2 的百分浓度对产物产率的影响图. 从图 1、图 2 来看, 在溶液中只有 NaOH 或只有 H_2O_2 的条件下, 蔗渣均会有 30% 左右的固体失重, 说明原料中含有约 1/3 的易溶性物质, 如水分和半纤维素. 从图 1 中可以发现, 当保持溶液中 H_2O_2 百分浓度为 1.2%, 增加溶液中 NaOH 的浓度会降低纤维素的产率而增加木质素的产率, 百分浓度增加到 4% 时, 纤维素和木质素的产率随百分浓度的增加变化缓慢, 这说明 NaOH 溶液可以有效地溶解蔗渣中的木质素并在酸性条件下再生, 同时它对纤维素的溶解能力有限, 能够较大程度地使纤维素在反应过程中以固体形式被保留. 另一方面, H_2O_2 对产物产率的影响与 NaOH 有较大差异, 从图 2 中可以看出, 当保持溶液中 NaOH 百分浓度为 4%, 增加溶液中 H_2O_2 百分浓度对纤维素的产率几乎没有影响, 基本维持在 40%~45% 之间, 但使木质素产率随百分浓度的增加等比例降低, 这表明双氧水对碱溶的木质素有较强的氧化降解作用, 两张图的总固体收率曲线也表明, H_2O_2 对碱溶木质素的降解能力要强于 NaOH.

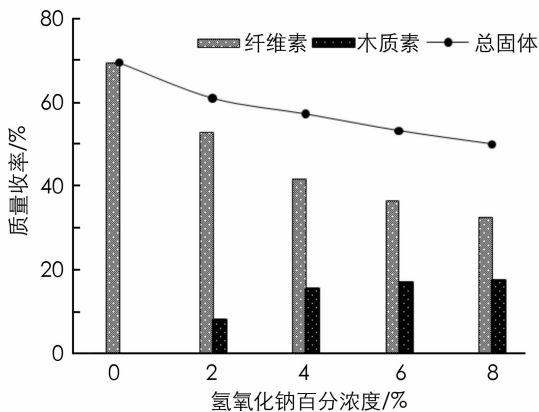


图 1 氢氧化钠百分浓度对产物产率的影响

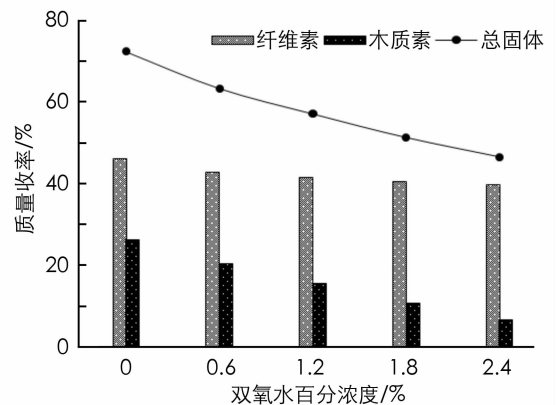


图 2 双氧水百分浓度对产物产率的影响

分别对不同预处理条件下得到的纤维素中的成分进行测定, 数据汇总于表 1. 从表 1 中可知, 当保持溶液中 H_2O_2 百分浓度为 1.2% 时, 增加溶液中 NaOH 的百分浓度会使纤维素的纯度有比较明显的提高, 溶液中 NaOH 百分浓度从 0% 增加至 8%, 得到的纤维素纯度从 54.5% 提高至 86.0%, 样品中半纤维素和木

质素百分比有明显的降低. 另一方面, 纤维素的实际质量也随着 NaOH 百分浓度的增加有较明显的流失, 说明 NaOH 溶液对 3 种组分都有溶解能力, 但是由于纤维素本身聚合度较高且具有一定结晶性, 仍会有相当一部分以固体形式保留, 因此纯度有所提高. 当保持溶液中 NaOH 百分浓度为 4% 时, 增加溶液中 H_2O_2 的百分浓度会使纤维素的纯度略微提高, 木质素的百分比有所降低, 半纤维素百分比基本不变, 这是因为双氧水对碱溶的木质素有氧化降解作用, 使 NaOH 溶液粘度降低, 溶解能力增强, 能够更好地分离残留在纤维素表面的木质素, 达到提高纤维素纯度及漂白的效果.

表 1 氢氧化钠和双氧水百分浓度对纤维素中组分百分比的影响

样品	氢氧化钠	双氧水	固体残余率	纤维素		半纤维素		木质素	
				百分比	去除率	百分比	去除率	百分比	去除率
bagasse	0	0	100.0	46.5	0	20.5	0	19.3	0
AH02	0	1.2	69.4	54.5	18.6	11.6	60.7	26.8	3.6
AH12	2	1.2	52.9	70.6	19.6	11.1	67.0	6.9	78.2
AH22	4	1.2	41.7	78.6	29.4	10.6	70.4	2.0	94.1
AH32	6	1.2	36.4	83.9	34.3	8.6	77.6	1.0	97.2
AH42	8	1.2	32.6	86.0	39.7	7.2	82.4	0.3	99.2
AH20	4	0	46.3	75.3	25.0	10.6	62.5	7.0	73.7
AH21	4	0.6	43.0	77.2	28.6	10.5	67.5	4.2	86.2
AH23	4	1.8	40.6	79.7	30.4	10.5	73.6	1.1	97.1
AH24	4	2.4	39.9	79.9	31.3	10.6	75.8	0.4	99.0

2.2 纤维素 X 射线衍射分析

图 3 和图 4 分别是不同预处理条件下得到的纤维素的 XRD 谱图. 从图 3、图 4 的谱图上可以分别发现两处较明显的峰形, 第一处是 14.8° 和 16.2° 之间出现较宽的衍射峰, 第二处是 22.6° 的峰, 相对比较尖锐, 这与纤维素 I 的晶型相符^[15]. 从图 3 中纤维素 XRD 的峰形来看, 增加溶液中 NaOH 百分浓度会使反应后的纤维素结晶度增大, 这是因为 NaOH 溶液具有较强的极性, 能够提供纤维素分子运动能力, 并溶胀纤维素的非晶区, 使其在氢键的作用下有序排列转化为晶区, 达到重结晶的效果, 相对分子质量较低的纤维素则被溶解. 图 4 中纤维素 XRD 谱图表明, H_2O_2 百分浓度基本不影响纤维素的结晶度, 说明双氧水的氧化性不会使纤维素的聚集态结构发生较大的改变.

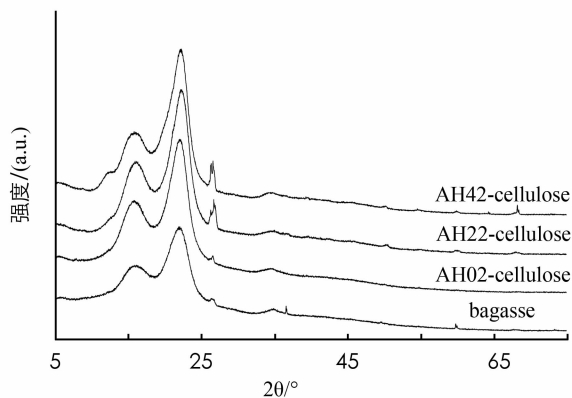


图 3 氢氧化钠百分浓度对纤维素结晶度的影响

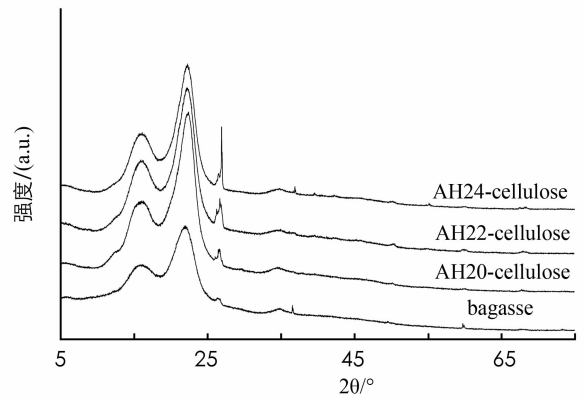


图 4 双氧水百分浓度对纤维素结晶度的影响

2.3 纤维素表面形貌分析

图 5 为不同预处理条件下得到的纤维素的表面形貌(75 倍). 从图 5 中可以发现, 原料蔗渣中含有较多的杂质(图 5a), 内部结构松散, 纤维束较细, 虽然每根纤维束沿定向排列, 但排列不紧密, 有序度不高. 经 H_2O_2 处理后(图 5b), 原料表面坑洼有所改善, 周围杂质减少, 但纤维纹理结构和蔗渣区别不大, 进一步验证了 H_2O_2 无法改变纤维素分子的聚集态结构. 经 NaOH 处理后(图 5c), 原料表面变得更为平整, 且能明

显观察到有大尺寸的纤维晶束生成, 从断面可以看出, 纤维晶束紧密定向排列, 证明了 NaOH 对纤维素有溶胀再结晶的效果。

选取 NaOH/H₂O₂ 联用预处理得到的 AH22-纤维素, 进一步放大 SEM 图像的倍率, 可以更加清晰地观察到晶束的表面形貌. 从图 5d (600 倍) 上可以发现, AH22-纤维素的晶束表面十分光滑平整, 每根晶束紧靠在一起, 按一定方向排列, 且晶束与晶束之间有一定融合, 形成尺寸更大的晶束. 从图 5e (2 000 倍) 中可以看到每根晶束表面细微的定向纹理, 说明晶束是由许许多多细小的晶丝聚集而成, 取向度极高, 体现出纤维素分子之间较强的氢键作用. 另一方面, 晶束的表面还是会有少量的纤维素分子游离在晶区外部. 本身较大的聚合度和规整的排列结构使纤维素无法溶解在大多数溶剂中, 具有很高的化学稳定性。

2.4 反应产物热重分析

图 6 是 AH22-纤维素、AH22-木质素和原料蔗渣在空气气氛中的热失重情况, 考察 3 种物质在热氧环境下的稳定性. 从图 6 上可以发现, 纤维素和蔗渣的失重曲线相似, 在 100 °C 处有第一阶段较小的失重, 失重率分别为 6.00% 和 10.19%, 这是由于在常温下吸附的水分, 纤维素本身为多羟基聚合物, 具有很强的极性, 加上蔗渣中纤维不紧密的聚集结构导致其具有较强的吸水性. 第二阶段失重出现在 290 °C, 此时线性有机物在热氧条件下发生剧烈的降解, 直至完全失重. 另一方面, 木质素在空气气氛下失重曲线与前两者有较大差异, 总共分为 3 个阶段: 第一阶段是木质素在室温到 200 °C 的缓慢氧化降解, 失重率约为 15%; 第二阶段是线性木质素在 200~260 °C 的热氧降解, 失重率约为 15%; 第三阶段是交联木质素在 260~460 °C 的热氧降解, 失重率约为 70%, 由于自身的聚芳烃结构, 此时的失重率要低于纤维素和蔗渣. 总体来说, 在不是很高的温度下 (<290 °C), 纤维素由于自身的结晶结构在热氧环境中的稳定性要高于木质素, 而木质素则容易发生氧化降解。

2.5 预处理对蔗渣酸解制乙酰丙酸的影响

图 7 和图 8 分别是不同预处理条件下所得纤维素酸解制备乙酰丙酸的产率, 考察碱氧预处理对酸解过程的影响. 从图 7、图 8 中可以发现, 增加 NaOH 百分浓度可以有效提高后续酸解所得乙酰丙酸的产率, AH42-纤维素是 AH02-纤维素制得乙酰丙酸的质量收率的 1.87 倍, H₂O₂ 百分浓度对乙酰丙酸质量收率影响不大, 这是由于 NaOH 相对于 H₂O₂ 对纤维素的提纯作用较强. 另一方面, 预处理过程对纤维素有效转化率的影响很小, 基本维持在 35% 左右, 说明碱氧预处理蔗渣提纯纤维素对后续酸解转化的促进作用不明显, 这可能是多方面因素综合造成的结果. 在预处理过程中, 尽管排除了非纤维素组分的干扰, 但也使

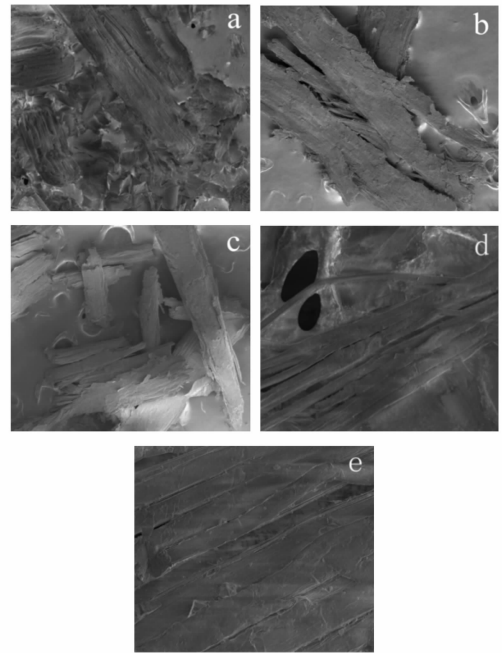


图 5 不同预处理条件下得到的纤维素的表面形貌

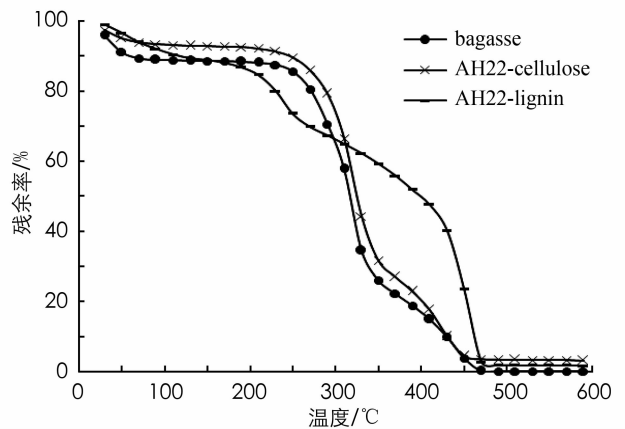


图 6 反应产物在空气气氛中的热失重曲线

易于酸解的短链纤维素流失, 并且残余聚合度较高的纤维素在碱液中得到了晶化, 提高了化学稳定性. 因此, 若在工业生产中欲利用木质纤维素类生物质原料中的纤维素酸解转化为乙酰丙酸, 先预处理提纯纤维素的意义不大.

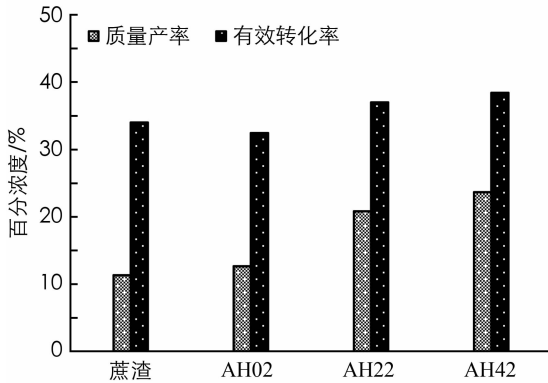


图 7 预处理过程中氢氧化钠百分浓度对蔗渣酸解制乙酰丙酸的影响

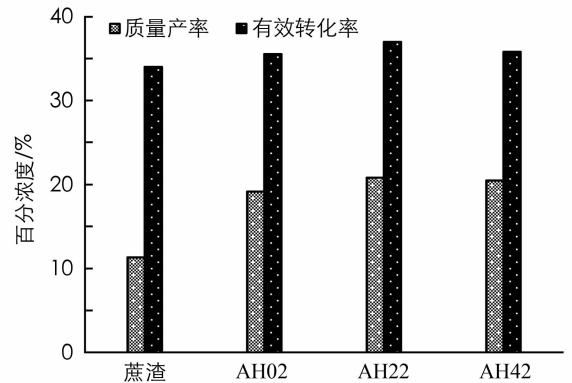


图 8 预处理过程中双氧水百分浓度对蔗渣酸解制乙酰丙酸的影响

3 结 语

本文采用 NaOH/H₂O₂ 体系对蔗渣进行预处理分离纤维素, 研究作用机理, 并进一步酸解制备乙酰丙酸, 考察碱氧预处理法对后续酸解转化的影响, 得出以下结论:

提高溶液中 NaOH 和 H₂O₂ 百分浓度均能使原料中纤维素百分比提高, 但作用机理有所不同. NaOH 主要作用是溶解蔗渣中非纤维素组分, 提高纤维素所占百分比; H₂O₂ 作用是氧化降解 NaOH 溶液中的木质素, 降低溶液粘度并提高溶解能力, 有利于液相与固相的分离, 减少纤维素表面残留的木质素. 在 NaOH 百分浓度为 4%、H₂O₂ 百分浓度为 1.2%、反应温度为 120 °C、反应时间为 4 h 的条件下, 原料中纤维素百分比可从 46.5% 提升至 78.6%, 但此时会有 29.4% 的纤维素随溶液流失.

纤维素的纯度越高, 酸解所得乙酰丙酸的质量收率越高, 但对纤维素的有效转化率影响不大, 基本维持在 35% 左右. 原因是在碱氧预处理过程中, 一方面排除了非纤维素组分的干扰, 但是在另一方面也使易于酸解的短链纤维素流失, 而且残余聚合度较高的纤维素在碱液中得到了晶化, 提高了化学稳定性. 考虑到综合因素, 直接采用蔗渣酸解要优于先预处理提纯纤维素再酸解的方法.

参考文献:

- [1] 邱春生, 孙力平. 木质纤维素类农业废弃物生物转化资源化研究进展 [J]. 安徽农业科学, 2014, 42(18): 5928—5932.
- [2] 李茂林, 刘春莲. 西部贫困地区经济与环境协调发展研究——以贵州省为例 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2016, 41(1): 72—75.
- [3] 梁 刚, 裴国平, 王 宇. 2013 年全球油气储量、石油产量增长平缓 [J]. 国际石油经济, 2014, 22(1): 186—189.
- [4] MOSIER N, WYMAN C, DALE B, et al. Features of Promising Technologies for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass [J]. Bioresource Technology, 2005, 96(6): 673—686.
- [5] 杜江华, 陆大年. 纤维素醋酸酯的合成与工艺研究 [J]. 印染助剂, 2007, 24(9): 34—36.
- [6] 张景强, 李清春, 吴 晗. 纤维素硫酸酯化修饰的研究 [J]. 广州化工, 2010, 38(12): 116—119.
- [7] 雷雨电, 方 云. 羧甲基纤维素生产工艺的进展 [J]. 日用化学工业, 2000, 30(4): 25—29.
- [8] 卢必涛, 陈景浩, 王天佑, 等. 苎麻纤维微生物脱胶菌株的诱变研究 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2015, 40(6): 49—54.
- [9] 陈天明. 葡萄糖转化为 5-羟甲基糠醛和 2,5-呋喃二甲酸的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011.
- [10] 胡 磊, 孙 勇, 林 鹿. 葡萄糖脱水制备 5-羟甲基糠醛的研究进展 [J]. 化工进展, 2011, 30(8): 1711—1716.

- [11] 隋小玉, 林 鹿. ZSM-5 催化葡萄糖清洁转化合成乙酰丙酸 [J]. 化学反应工程与工艺, 2010, 26(1): 74-78.
- [12] 周殿芳, 马玉龙, 谢 丽, 等. 碱和双氧水预处理玉米秸秆的试验研究 [J]. 可再生能源, 2011, 29(1): 19-22.
- [13] 王 洋, 王振斌, 王世清, 等. 超声波辅助温和碱/氧化法进行小麦秸秆预处理的方法 [J]. 江苏农业学报, 2010, 26(2): 308-314.
- [14] SLUITER A, HAMES B, RUIZ R, et al. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: NREL/TP-510-42618 [R]. National Renewable Energy Laboratory, US, 2012.
- [15] 陈明凤. 纤维素的去结晶 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011.

On Alkali/Hydrogen Peroxide Pretreatment of Bagasse and Acidolysis into Levulinic Acid

XU Chao¹, SONG Qi²,
ZHENG Jun-lin², KONG De-jin², QI Hui-min¹

1. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, China Petroleum & Chemical, Shanghai 201208, China

Abstract: In this paper, bagasse as raw material has been pretreated by alkali/hydrogen peroxide to separate cellulose and lignin, and the mechanism of alkali/hydrogen peroxide been analyzed. Then cellulose after pretreatment has been converted into levulinic acid catalyzed by acid to examine the effect of alkali/hydrogen peroxide pretreatment on acidolysis. The results show that cellulose content in bagasse pretreated in 4% NaOH/1.2% H₂O₂ solution under 120 °C for 4h can be increased from 46.5% to 46.5%. NaOH and H₂O₂ can make cellulose content increase in the raw material, but the mechanism is different. The effect of NaOH is to dissolve other components and increase cellulose content. H₂O₂ plays a role in oxidation degradation of lignin in NaOH solution to reduce the solution viscosity and improve the ability of dissolution which is conducive to reducing the residual lignin on the surface of cellulose. In alkali/hydrogen peroxide pretreatment process, there is a certain loss of cellulose and the residue of cellulose is crystallized in the NaOH solution which doesn't benefit the follow-up of acidolysis. The effective conversion rate of cellulose is keeping at about 35%.

Key words: pretreatment; separation; cellulose; levulinic acid

责任编辑 夏 娟