

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810227977.1

[51] Int. Cl.

C12P 7/08 (2006.01)

D21C 5/00 (2006.01)

C12R 1/865 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 4 月 22 日

[11] 公开号 CN 101413016A

[22] 申请日 2008.12.3

[21] 申请号 200810227977.1

[71] 申请人 北京林业大学

地址 100083 北京市海淀区清华东路 35 号

[72] 发明人 蒋建新 冯 月 王 垚 孙润仓
孙亚东 朱莉伟

[74] 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司

代理人 王朋飞

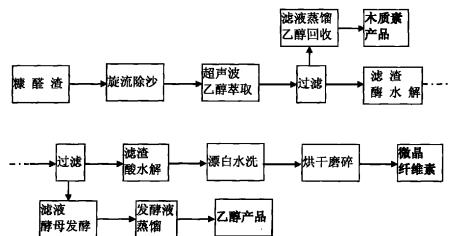
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

一种糠醛渣分离制备微晶纤维素和纤维乙醇
方法

[57] 摘要

本发明涉及一种糠醛渣分离制备微晶纤维素和纤维乙醇方法。本发明包括以下步骤：1) 以乙醇为溶剂，采用循环超声波萃取法进行萃取，萃取液分离木质素；2) 萃余物采用内切葡聚糖酶和 β -葡萄糖苷酶复合酶催化水解，水解液发酵制备乙醇；3) 水解渣酸催化水解，分离微晶纤维素。本发明的萃取方法绿色环保，酶催化水解作用条件温和，副反应用小，酸水解所需的酸浓度低，作用时间短，且各步骤的得率高；本发明工艺组合巧妙，利用糠醛废渣的特殊结构，可大幅度降低微晶纤维素和纤维乙醇的生产成本，具有经济和环保双重效益。



1、一种糠醛渣分离制备微晶纤维素和纤维乙醇方法，包括以下步骤：

- 1) 萃取，萃取液分离木质素；
- 2) 萃余物酶催化水解，水解液发酵制备乙醇；
- 3) 水解渣酸催化水解，分离微晶纤维素。

2、如权利要求1所述的方法，其特征在于，在进行所述步骤1)前，先将糠醛渣水溶液进行旋流除沙处理。

3、如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于，步骤 1) 所述萃取是以乙醇为萃取剂，采用循环超声波萃取法进行，其中乙醇浓度为 30wt%~80wt%，乙醇与糠醛渣的质量比为 5:1~20:1；所述循环超声波萃取如下进行：超声波频率 20~40KHZ，超声波功率 200~300W，超声作用间隔 5~10min，每次作用时间 3~5min；萃取温度为 60~160 °C，萃取循环时间 40~150min。

4、如权利要求 1 或 3 所述的方法，其特征在于，步骤 1) 所述分离木质素是减压蒸馏萃取液，然后真空干燥蒸馏残余物得到木质素。

5、如权利要求1或4所述的方法，其特征在于，步骤2) 所述酶催化水解采用的酶为内切葡聚糖酶和 β -葡萄糖苷酶，其中，内切葡聚糖酶和 β -葡萄糖苷酶的添加量，以每克纤维素计，分别为12和10国际单位，萃余物质量浓度为6-12%，酶解反应pH值4.2~5.0，酶解反应温度40~50°C，酶解反应时间3~5h。

6、如权利要求1或5所述的方法，其特征在于，步骤2) 所述水解液发酵制备乙醇是在水解液接入乙醇酵母进行发酵，制备乙醇。

7、如权利要求1或6所述的方法，其特征在于，步骤3) 所述的水解渣酸催化水解是用质量浓度 2-5%的盐酸进行。

8、如权利要求7所述的方法，其特征在于，所述水解渣与盐酸的

质量比为 1:5~1:15， 在60~85℃温度下水解10~30min。

9、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤 3) 所述分离微晶纤维素是指将酸水解液经过漂白、水洗、低温干燥，然后磨碎制备微晶纤维素。

10、如权利要求9所述的方法，其特征在于，步骤3) 所述分离微晶纤维素如下进行：酸水解液用相当于糠醛渣质量0.5~2%的H₂O₂漂白10~30min，漂白过滤后用质量浓度为0.02~0.5%的天然皂莢皂素或天然茶皂素水溶液洗涤，60~80℃烘干并磨碎得到微晶纤维素产品。

一种糠醛渣分离制备微晶纤维素和纤维乙醇方法

技术领域

本发明涉及生物质化学化工领域，特别是涉及一种综合利用糠醛渣，分离制备微晶纤维素和纤维乙醇方法。

背景技术

糠醛是一种重要的化工原料。我国是糠醛的主要生产国和主要出口国之一。生产企业遍布华北、东北、华东等15个省市，共有100多个生产厂，其中山西、河北、山东等省的糠醛厂最多。

糠醛主要以农副产品下脚料为原料。一般将植物原料蒸煮并水解，利用植物原料中的戊聚糖制备糠醛，因此各种戊聚糖含量高的植物原料都是糠醛生产的理想原料。在糠醛的生产过程中，伴有大量糠醛废渣产生，每吨糠醛产品排出10吨以上残渣，我国每年排放糠醛废渣近三千万吨。

目前有部分企业把糠醛渣作为供汽锅炉的燃料进行综合利用，也有用糠醛渣制备成型燃料（CN200710180491.2）和制备颗粒活性炭（CN88101457）方面的专利报道，但大部分企业受技术条件的限制，都没有实现糠醛渣的规模工业化再利用。由于糠醛渣排放量大，如随意堆积或挖坑倾倒废弃，不但会造成二次扬尘和环境污染，还造成对资源的极大浪费。

经分析测定，糠醛渣中含有42%以上的纤维素、约38%的酸不溶木质素和少量的半纤维素（~1.85%），纤维素聚合度约500。显然，糠醛废渣含有丰富的纤维素，是生产纤维素及其转化产品的潜在原料。

微晶纤维素（MCC）是一种用途广泛的添加剂，精细化工生产上可用于人造革、电焊条等，在医药工业上作为药物赋形剂和崩解剂，在食品工业上可作为一种重要的功能性食品基料等。微晶纤维素是一

种无毒无味、极其微细的白色结晶粉末，由天然纤维素经酸水解得到的结晶产物，是由可自由流动的纤维素晶体组成的天然聚合物，不溶于水和有机溶剂。目前，我国微晶纤维素的生产主要以棉、木浆粕为原料，成本较高。采用低成本原料是未来微晶纤维素生产的重要发展方向之一。

另外，随着国际石油价格的不断的攀升，各国对燃料乙醇的需求越来越大，而目前我国又逐步限制粮食乙醇的发展，因此发展纤维素乙醇成为关注的重点。

本发明人经过多年的研究，提出了一种综合利用糠醛渣，充分利用糠醛渣中的木质素、纤维素和半纤维素的方法。

发明内容

本发明的目的是提供一种糠醛渣分离制备微晶纤维素和纤维乙醇方法。

经分析测定，糠醛渣中含有42%以上的纤维素、约38%的酸不溶木质素和少量的半纤维素（~1.85%），纤维素聚合度约500。

由于糠醛的生产大多采用弱酸水解法，在分离了大部分半纤维素的同时，原料原有的纤维素与半纤维素、木素之间的复杂网状结构遭到一定程度的破坏，可省去复杂的植物纤维原料预处理过程，为利用纤维素的利用提供了有利条件。

根据上述糠醛渣的组成和结构特点，本发明提出以下工艺路线来综合利用糠醛渣：1) 萃取，萃取液分离木质素；2) 萃余物酶催化水解，水解液发酵制备乙醇；3) 水解渣酸催化水解，分离微晶纤维素。

其中，在进行步骤1) 前，先将糠醛渣进行旋流除沙处理；

步骤1) 所述的分离木质素，以乙醇作萃取剂，采用超声波萃取方法进行，然后将萃取液减压蒸馏回收乙醇，蒸馏残余物真空干燥得到木质素产品；

步骤2) 所述酶催化水解是向萃余物残渣中添加内切葡聚糖酶和

β -葡萄糖苷酶，复合酶水解非结晶区纤维素，然后过滤酶水解液，滤液接入酿酒酵母发酵转化，发酵液蒸馏获得乙醇产品；

步骤3) 所述的滤渣酸催化水解是在滤渣中加盐酸进行水解，控制水解程度，水解液分别经过漂白、水洗、低温干燥、磨碎得到微晶纤维素产品。

实验证明，利用本发明提供的方法，以糠醛渣为原料，木质素、乙醇和微晶纤维素产品的得率分别在30%，9%和22%以上，糠醛渣得以充分综合利用。

具体的说，本发明提供的综合利用糠醛渣，分离制备微晶纤维素和纤维乙醇工艺分述如下：

i) 旋流除沙：将质量浓度10%的糠醛渣水溶液经旋流除沙器进行旋流除沙，进料压力为0.45~0.5Mpa；

ii) 超声波循环乙醇萃取木质素：超声波频率20~40KHZ，超声波功率200~300W，超声作用间隔5~10min，每次作用时间3~5min；萃取液乙醇溶液质量浓度30%~80%，乙醇溶液与糠醛渣的质量比为5:1~20:1，最佳配比为12:1~15:1；萃取温度为60~160℃，循环萃取时间40~150min；

iii) 萃取物料过滤，滤液减压蒸馏回收乙醇，蒸馏残余物真空干燥得到木质素产品，蒸馏和干燥温度50~60℃；

iv) 萃余物酶催化水解：将滤渣与12国际单位的内切葡聚糖酶/(g纤维素)和10国际单位的 β -葡萄糖苷酶/(g纤维素)混合引入酶解反应釜，底物(萃余物)质量浓度为6-12%，酶解反应pH值4.2~5.0，酶解反应温度40~50℃，酶解反应时间3~5h；

v) 酶解液过滤，滤液装入发酵罐灭菌，接入8~10%滤液重量的乙醇酵母，发酵60~72h，蒸馏发酵液获得乙醇产品；

vi) 滤渣酸催化水解：用质量浓度2-5%的盐酸在60~85℃温度下水解10~30min，其中糠醛渣与盐酸的质量比为1:5~1:15；

vii) 水解液漂白水洗及烘干磨粉：酸水解液用相当于糠醛渣质量0.5~2%的H₂O₂漂白10~30min，漂白过滤后用质量浓度为0.02~0.5%的天然皂莢皂素或天然茶皂素水溶液洗涤，60~80℃烘干并磨碎得到微晶纤维素产品。

本发明提供的糠醛渣分离制备微晶纤维素和纤维乙醇工艺的优点是：1) 根据糠醛渣组成及其结构特点（原料中半纤维素含量低、纤维素聚合度仅500、纤维结构松散）进行微晶纤维素和乙醇转化，工艺组合巧妙，综合利用工业废渣，具有经济和环保双重效益；2) 以乙醇为溶剂采用超声波辅助萃取糠醛渣中的木质素，萃取方法绿色环保，萃取效率高，使木质素进一步利用成为可能；3) 采用内切葡聚糖酶和β-葡萄糖苷酶复合酶水解糠醛渣非结晶区纤维素，作用条件温和，副反应作用小，糖得率高；4) 经过复合酶降解的糠醛渣制备微晶纤维素时，酸水解所需的酸浓度低，作用时间短，微晶纤维素产品得率高；5) 糠醛工业废渣价格低廉，糠醛渣纤维素结构特殊，可大幅度降低微晶纤维素和纤维乙醇的生产成本。

附图说明

图1是糠醛渣分离制备微晶纤维素和纤维乙醇的工艺流程图。

图2是糠醛渣原料中的纤维素x-射线衍射图。

图3 是糠醛渣分离出的微晶纤维素x-射线衍射图。

具体实施方式

以下实施例用于说明本发明，但不用来限制本发明的范围。

如无特别指明，以下实施例中所用的内切葡聚糖酶来自无锡酶制剂有限公司，β-葡萄糖苷酶来自诺维信酶制剂公司，乙醇酵母来自安琪酵母股份有限公司。

实施例1

质量浓度10%的糠醛渣水溶液经旋流除沙器进行除沙，进料压力为0.45MPa。

以质量浓度 55%的乙醇溶液作萃取溶剂，采用超声波萃取方法进行木质素萃取分离，超声波频率 20khz，超声波功率 260W，超声作用间隔 10min 一次，每次作用时间 5min；乙醇溶液与糠醛渣的质量配比为 15:1；萃取温度为 120℃，萃取循环时间 50min。

将萃取物料过滤，滤液 50℃下减压蒸馏回收乙醇，蒸馏残余物 50℃下真空干燥得到木质素产品，产品得率为 34.7%；

向萃余物残渣中添加 12 国际单位的内切葡聚糖酶/ (g 纤维素) 和 10 国际单位的 β -葡萄糖苷酶/ (g 纤维素) 并装入酶解反应釜，底物质量浓度为 6%，酶解反应温度 45℃，酶解反应 pH 值 4.5，酶解反应时间 3h。

然后过滤酶水解液，滤液装入发酵罐灭菌，接入 10% 滤液重量的乙醇酵母，发酵 72h，蒸馏发酵液获得乙醇产品，产品得率为 9.2%。

滤渣加质量浓度 5%的盐酸进行水解，滤渣与盐酸的质量比 1:8，在 80℃下水解 30min。水解液用相当于糠醛渣质量 0.9% 的 H_2O_2 漂白 15min，漂白过滤后用质量浓度为 0.05% 的天然皂英皂素水溶液洗涤，70℃烘干并磨碎得到微晶纤维素，微晶纤维素产品得率为 24.1%。

将糠醛渣原料和糠醛渣分离出的微晶纤维素进行 x-射线衍射实验，结果如图2和图3所示，图2是糠醛渣原料中的纤维素 x-射线衍射图，衍射峰的 2θ 角分别为 15.2°、22.6° 和 34.8°，纤维结晶体属于典型的纤维素I结构， 2θ 角 22.6° 处衍射强度为 1290；图3是糠醛渣分离出的微晶纤维素 x-射线衍射图，衍射峰的 2θ 角 22.6° 处衍射强度降低到 605，显然纤维素微晶体尺寸减小。

实施例2

质量浓度 10% 的糠醛渣水溶液经旋流除沙器进行除沙，进料压力为 5 kgf/cm²。

以乙醇作溶剂采用超声波萃取方法进行木质素萃取分离，超声波频率 30khz，超声波功率 280W，超声作用间隔 5min 一次，每次作用

时间 3min；萃取液乙醇溶液的质量浓度 50%，乙醇溶液与糠醛渣的质量配比为 20:1；萃取温度为 70℃，萃取循环时间 130min。

萃取物料过滤，滤液 50℃下减压蒸馏回收乙醇，蒸馏残余物 50℃下真空干燥得到木质素产品，产品得率为 31.6%。

向萃余物残渣中添加 12 国际单位的内切葡聚糖酶/ (g 纤维素) 和 10 国际单位的 β -葡萄糖苷酶/ (g 纤维素) 并装入酶解反应釜，底物质量浓度为 10%，酶解反应温度 40℃，酶解反应 pH 值 4.2，酶解反应时间 5h。

酶水解液过滤，滤液装入发酵罐灭菌，接入 10% 滤液重量的乙醇酵母，发酵 62h，发酵液蒸馏获得乙醇产品，产品得率为 9.9%。

滤渣加盐酸进行水解，盐酸质量浓度 4%，糠醛渣与盐酸的质量比 1:12，在 85℃下水解 15min。

水解液用相当于糠醛渣质量 1.5% 的 H_2O_2 漂白 10min，漂白过滤后用质量浓度为 0.1% 的天然油茶皂素水溶液洗涤，60℃烘干并磨碎得到微晶纤维素，微晶纤维素产品得率为 22.6%。

实施例3

质量浓度 10% 的糠醛渣水溶液经旋流除沙器进行除沙，进料压力为 4.8 kgf/cm²。

以乙醇作溶剂采用超声波萃取方法进行木质素萃取分离，超声波频率 40khz，超声波功率 200W，超声作用间隔 8min 一次，每次作用时间 4min；萃取液乙醇溶液的质量浓度 75%，乙醇溶液与糠醛渣的质量配比为 7:1；萃取温度为 100℃，萃取循环时间 90min。

萃取物料过滤，滤液 60℃下减压蒸馏回收乙醇，蒸馏残余物 55℃下真空干燥得到木质素产品，产品得率为 33.2%。

向萃余物残渣中添加 12 国际单位的内切葡聚糖酶/ (g 纤维素) 和 10 国际单位的 β -葡萄糖苷酶/ (g 纤维素) 并装入酶解反应釜，底物质量浓度为 8%，酶解反应温度 50℃，酶解反应 pH 值 4.6，酶解反

应时间 5h。

酶水解液过滤，滤液装入发酵罐灭菌，接入 8% 滤液重量的乙醇酵母，发酵 72h，发酵液蒸馏获得乙醇产品，产品得率为 9.5%。

滤渣加盐酸进行水解，盐酸质量浓度 2%，糠醛渣与盐酸的质量比 1:10，在 70℃ 下水解 20min。水解液用相当于糠醛渣质量 1.2% 的 H₂O₂ 漂白 20min，漂白过滤后用质量浓度为 0.5% 的天然皂莢皂素水溶液洗涤，80℃ 烘干并磨碎得到微晶纤维素，微晶纤维素产品得率为 23.4%。

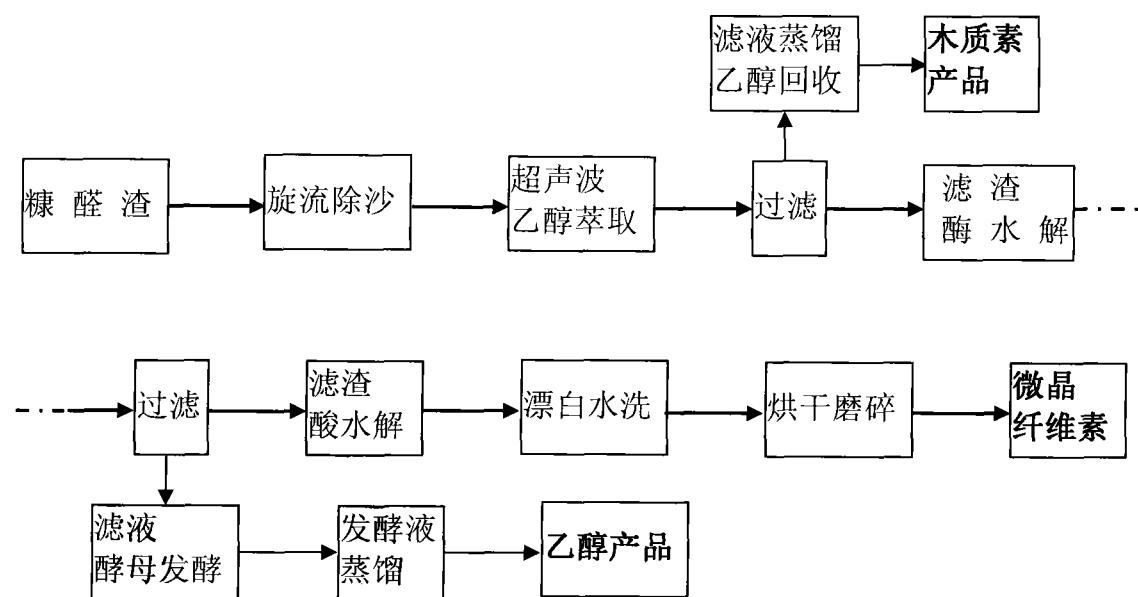


图 1

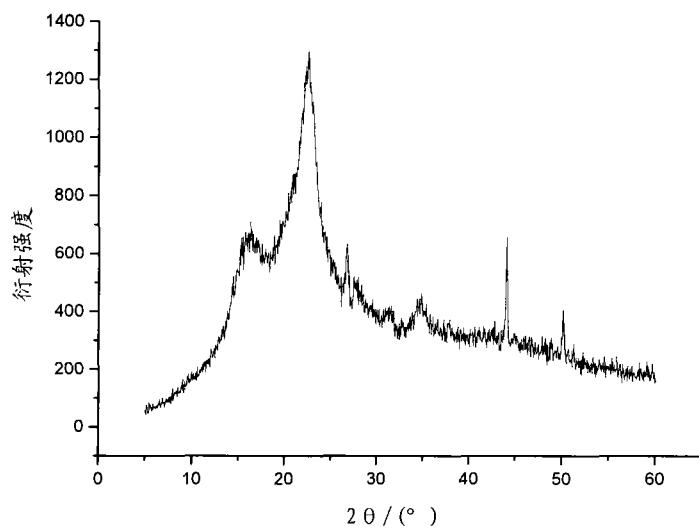


图 2

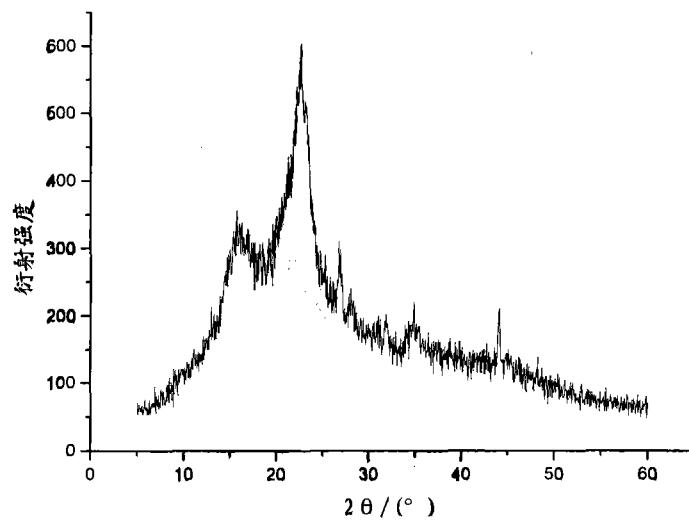


图 3