



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102936632 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 11

(21) 申请号 201210438249. 1

CN 102218306 A, 2011. 10. 19, 全文.

(22) 申请日 2012. 11. 06

CN 102409113 A, 2012. 04. 11, 第 2 页第

0007-0012、0014 段.

(73) 专利权人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号

顾坚, 等. 2- 氯-4, 6- 二苯氨基-1, 3, 5- 三嗪改性纤维素的制备、结晶结构与水解性能. 《化学学报》. 2011, 第 69 卷 (第 24 期), 第 2975-2980 页.

(72) 发明人 蒋学 田秀枝 王树根 蒋静
翁佛全 顾坚 黄丹

审查员 卢坤

(74) 专利代理机构 北京康盛知识产权代理有限公司 11331

代理人 李贵兰

(51) Int. Cl.

C13K 1/02 (2006. 01)

C13K 13/00 (2006. 01)

C08B 15/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2006086861 A2, 2006. 08. 24, 全文.

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种提高纤维素水解效率的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种纤维素改性剂的制备方法及其应用, 尤其是一种能提高纤维素水解效率的方法。本发明以三聚氯氰为活性组份, 以苯酚或对羟基苯磺酸或 1- 氨基-8- 萘酚-3, 6- 二磺酸钠为功能组份, 合成三嗪衍生物的纤维素改性剂, 通过红外光谱和质谱图表征其结构。然后用合成出来的三嗪衍生物对纤维进行修饰, 并将修饰后的微晶纤维素在 8% 的 H_2SO_4 、130℃ 下水解 5h, 结果表明, 当改性剂的相对摩尔含量 (以葡萄糖环计) 在 16. 67% 时, 纤维素水解成还原糖得率最大为 23. 54%; 通过分析广角 X 射线衍射图发现改性使微晶纤维素的结晶结构发生变化, 无定形区增加、结晶指数下降、晶粒尺寸减小。该方法在纤维素水解中具有广阔的应用前景。

1. 一种提高纤维素水解效率的方法,其特征包括以下步骤:

1) 在配有搅拌的反应器中加入活性组份溶液和还原剂,将功能组份溶液置于恒压滴液漏中并缓慢滴入反应器,历时 1 ~ 2h 滴毕,然后 0 ~ 5℃下反应 1 ~ 3h;沉淀后过滤,并用有机溶剂重结晶,固体于 50℃真空干燥,改性剂产率 60% ~ 80%;2) 将 2 份纤维素、10 ~ 40 份溶剂、4 份碱溶液置于反应器中,以葡萄糖环计的相对摩尔百分含量为 1/40 ~ 1 份的改性剂溶液置于恒压漏斗中,缓慢滴加碱溶液到入反应器中,40℃下反应 3h;反应结束后产物抽滤,用清水洗涤滤饼 pH 至中性,于 50℃真空烘箱中干燥 24h;将 1 ~ 0.5 份改性纤维素置于配有搅拌的反应器中,加入浓度为 8% 的硫酸 10ml,130℃下水解 5h,离心分离,得水解产物;所述活性组分与功能组分的摩尔质量比为 1:1 ~ 2;所述活性组份为三聚氯氰;所述活性组份溶液的溶剂为二氯甲烷或丙酮;所述还原剂为无水亚硫酸钠;所述功能组份为苯酚、对羟基苯磺酸、1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸钠中的任一种或一种以上任意比例的混合。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述功能组份溶液的溶剂为无水碳酸钠的水溶液。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述重结晶溶剂为四氢呋喃和水的混合。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述碱溶液为 10% 氢氧化钠溶液。

一种提高纤维素水解效率的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高纤维素水解效率的方法,尤其是一种利用纤维素的化学改性提高纤维素水解效率的方法。

背景技术

[0002] 乙醇(俗称酒精)是一种重要的工业原料,广泛应用于化工、食品、饮料工业、军工、日用化工和医药卫生等领域,还能作为能源工业的基础原料、燃料(燃烧值为 26900KJ/Kg)。纤维素是自然界中含量最高的多糖资源之一,利用纤维素转化成乙醇作为生物质能源在化石能源代替研究领域倍受关注,然而纤维素转化为清洁燃料以及化学品乙醇的关键,是寻找有效途径将纤维素水解为葡萄糖等可溶性发酵糖。纤维素是 β -D-葡萄糖残基彼此以 1,4-糖甙键链接成的长链分子,长链分子进一步形成一种具有高度结晶区的超分子稳定结构,这使得纤维素很难水解。

[0003] 科学研究发现,对纤维素进行一定的预处理,可以提高其水解产生还原糖的得率,目前纤维素预处理的方法主要有物理方法(机械粉碎、蒸汽爆破、超临界水处理等)、化学方法(碱处理、酸处理、氧化剂处理等)、生物方法。但是,这些方法都有两面性,如蒸汽爆破法会产生抑制酶水解和发酵的物质,碱处理可以在除去一部分木质素的同时也带走部分半纤维素,影响总糖的得率等。而且针对纤维素原料的大部分预处理方法都不改变其链结构,对结晶结构的影响很小,导致酶催化水解只能在纤维素无定形区发生,酸催化剂对纤维素结晶区的可及度也很小。因此,寻找显著提高纤维素可及度的预处理方法仍然是目前纤维素-乙醇转化研究的重点。

[0004] 泊萨等人报道了低取代度的羧甲基纤维素水解效率比纤维素高(J. Borsa, I. Tanczos, I. Rusznak. Acid hydrolysis of carboxymethylcellulose of low degree of substitution[J]. Colloid Polymer Science, 1990, 268(7):649-657);戴维,喀斯特等人应用分子模拟方法研究了不同体积的基团改性的纤维素,预测出体积较大的取代基对提高纤维素水解效率有利(David T. Karst, Yiqi Yang. Effect of structure of large aromatic molecules grafted onto cellulose on hydrolysis of the glycosidic linkages[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2007, 208:784-791);蒋学等披露了带氨基、磺酸基的苯基取代的三聚氯氰改性纤维素的水解糖得率得到了显著增加(蒋学,田秀枝,顾坚,黄丹,王树根. 申请号:201110154930.9)。

[0005] 因此,本发明以三聚氯氰基为活性组份,以含有羟基的化合物苯酚、对羟基苯磺酸、1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸钠为功能组份,利用羟基与三聚氯氰的反应合成出改性剂,并对纤维素进行改性,通过改性剂的反应改变纤维素的链结构,降低纤维素的结晶度进而提高纤维素水解效率。

发明内容

[0006] 本发明的目的是克服现有纤维素燃料乙醇制备技术中存在的不足,提供一种提高

纤维素水解效率的方法,其特征包括以下步骤:

[0007] 1) 在配有搅拌的反应器中加入活性组份溶液和还原剂,将功能组份溶液置于恒压滴液漏中并缓慢滴入反应器,历时 1~2h 滴毕,然后 0~5℃下反应 1~3h;沉淀后过滤,并用有机溶剂重结晶,固体于 50℃真空干燥,改性剂产率 60%~80%。

[0008] 2) 将 2 份纤维素、10~40 份溶剂、4 份碱溶液置于反应器中,相对摩尔百分含量(以葡萄糖环计)为 1/40~1 份的改性剂溶液置于恒压漏斗中,缓慢滴加碱溶液到入反应器中,40℃下反应 3h;反应结束后产物抽滤,用清水洗涤滤饼 pH 至中性,于 50℃真空烘箱中干燥 24h;将 1~0.5 份改性纤维素置于配有搅拌的反应器中,加入浓度为 8%的硫酸 10ml,130℃下水解 5h,离心分离,得水解产物。

[0009] 所述活性组分与功能组分的摩尔质量比为 1:1~2。。

[0010] 所述活性组份为三聚氯氰,

[0011] 所述活性组份溶液的溶剂为二氯甲烷或丙酮。

[0012] 所述还原剂为无水亚硫酸钠。

[0013] 所述功能组份为苯酚、对羟基苯磺酸、1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸钠中的任一种或一种以上任意比例的混合。

[0014] 所述功能组份溶液的溶剂为无水碳酸钠的水溶液。

[0015] 所述重结晶溶剂为四氢呋喃和水的混合。

[0016] 所述碱溶液为 10% 氢氧化钠溶液。

[0017] 本发明以含有羟基的化合物苯酚、对羟基苯磺酸、1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸钠为功能组份,在活性组份三聚氯氰中仅引入含羟基的苯环和萘环,合成三嗪衍生物的纤维素改性剂,然后用合成出的含有不同比例的单苯氧基和萘环氧基三嗪环的三嗪衍生物改性纤维素,含有羟基的苯环和萘环的均三嗪基团对纤维素进行改性。实验表明,经三嗪衍生物改性的纤维素水解后的还原糖得率提高了,如当改性剂的相对摩尔含量(以葡萄糖环计)在 16.67% 时,纤维素水解成还原糖得率最大为 23.54%;通过分析广角 X 射线衍射图发现改性使微晶纤维素的结晶结构发生变化,无定形区增加、结晶指数下降、晶粒尺寸减小。通过改变纤维素的链结构,降低纤维素的结晶度进而提高纤维素水解成可发酵糖的转化率,该方法在纤维素水解中具有广阔的应用前景。

[0018] 说明书附图

[0019] 图 1 改性剂的质谱图

[0020] 图 2 改性剂的红外光谱

[0021] 图 3 改性纤维素的红外光谱

[0022] 图 4 改性纤维素的 X 射线衍射图, (A) 纤维素; (B)~(F): 实施例 1~5

具体实施方式

[0023] 本发明主要包括三部分内容:

[0024] (1) 合成含有活性组份和功能组份的改性剂;

[0025] (2) 利用改性剂与纤维素反应制备改性纤维素;

[0026] (3) 不同比例的改性纤维素的水解。

[0027] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0028] 实施例 1：

[0029] (1) 称取 4 份三聚氯氰于反应器中, 加入 40 份二氯甲烷, 然后置于冰水浴中搅拌; 2 份苯酚和 2 份无水碳酸钠及 0.1 份无水亚硫酸钠用 30 份水溶解后慢慢滴入上述体系, 历时 1h 滴毕, 继续反应 2h, 停止反应, 倒入分液漏斗中, 静置 1h, 待体系充分分层后, 分出下层透明液, 蒸出二氯甲烷得粗产品, 粗产品用四氢呋喃-水重结晶得到白色固体, 产率 65.5%。

[0030] (2) 称取 2 份纤维素于反应器中, 加入 10 份丙酮; 称取相对摩尔含量(以葡萄糖环计) 为 1/40 份改性剂, 并加入 30 份丙酮搅拌下使之溶解, 并慢慢地滴入上述体系中; 以 10wt%NaOH 为催化剂, 在温度为 40℃下反应 3h, 产物经抽滤、去离子水洗涤至中性, 所得固体在减压下烘干 24h;

[0031] (3) 将 0.5 份改性纤维素置于反应器中, 加入浓度为 8% 的硫酸 10 份, 130℃下水解 5h, 离心分离, 得水解产物待检测。

[0032] 实施例 2：

[0033] (1) 称取 2 份三聚氯氰于反应器中, 加入 20 份二氯甲烷, 然后置于冰水浴中搅拌; 1 份苯酚和 1 份无水碳酸钠及 0.1 份无水亚硫酸钠用 30 份水溶解后慢慢滴入上述体系, 历时 1h 滴毕, 继续反应 2h, 停止反应, 倒入分液漏斗中, 静置 1h, 待体系充分分层后, 分出下层透明液, 蒸出二氯甲烷得粗产品, 粗产品用四氢呋喃-水重结晶得到白色固体, 产率 75.5%。

[0034] (2) 称取 2 份纤维素于反应器中, 加入 10 份丙酮; 称取相对摩尔含量(以葡萄糖环计) 为 1/20 改性剂, 并加入 30 份丙酮搅拌下使之溶解, 并慢慢地滴入上述体系中; 以 10wt%NaOH 为催化剂, 在温度为 40℃下反应 3h, 产物经抽滤、去离子水洗涤至中性, 所得固体在减压下烘干 24h;

[0035] (3) 将 0.5 份改性纤维素置于反应器中, 加入浓度为 8% 的硫酸 10 份, 130℃下水解 5h, 离心分离, 得水解产物待检测。

[0036] 实施例 3：

[0037] (1) 称取 1 份三聚氯氰于反应器中, 加入 10 份二氯甲烷, 然后置于冰水浴中搅拌; 1 份苯酚和 1 份无水碳酸钠及 0.1 份无水亚硫酸钠用 30 份水溶解后慢慢滴入上述体系, 历时 1h 滴毕, 继续反应 2h, 停止反应, 倒入分液漏斗中, 静置 1h, 待体系充分分层后, 分出下层透明液, 蒸出二氯甲烷得粗产品, 粗产品用四氢呋喃-水重结晶得到白色固体, 产率 60.5%。

[0038] (2) 称取 2 份纤维素于反应器中, 加入 10 份丙酮; 称取相对摩尔含量(以葡萄糖环计) 为 1/5 份改性剂, 并加入 30 份丙酮搅拌下使之溶解, 并慢慢地滴入上述体系中; 以 10wt%NaOH 为催化剂, 在温度为 40℃下反应 3h, 产物经抽滤、去离子水洗涤至中性, 所得固体在减压下烘干 24h;

[0039] (3) 将 0.5 份改性纤维素置于反应器中, 加入浓度为 8% 的硫酸 10 份, 130℃下水解 5h, 离心分离, 得水解产物待检测。

[0040] 实施例 4：

[0041] (1) 称取 4 份三聚氯氰于反应器中, 加入 40 份丙酮, 然后置于冰水浴中搅拌; 2 份对羟基苯磺酸和 2 份无水碳酸钠及 0.1 份无水亚硫酸钠用 30 份水溶解后慢慢滴入上述体系, 历时 1h 滴毕, 继续反应 2h, 停止反应, 倒入分液漏斗中, 静置 1h, 待体系充分分层后, 分出下层透明液, 蒸出二氯甲烷得粗产品, 粗产品用四氢呋喃-水重结晶得到白色固体, 产率 65.5%。

[0042] (2) 称取 2 份纤维素于反应器中, 加入 10mL 丙酮; 称取相对摩尔含量(以葡萄糖环计) 为 1/3 份改性剂, 并加入 30 份丙酮搅拌下使之溶解, 并慢慢地滴入上述体系中; 以 10wt%NaOH 为催化剂, 在温度为 40℃下反应 3h, 产物经抽滤、去离子水洗涤至中性, 所得固体在减压下烘干 24h;

[0043] (3) 将 0.5 份改性纤维素置于反应器中, 加入浓度为 8% 的硫酸 10 份, 130℃下水解 5h, 离心分离, 得水解产物待检测。

[0044] 实施例 5:

[0045] (1) 称取 4 份三聚氯氰于反应器中, 加入 40 份二氯甲烷, 然后置于冰水浴中搅拌; 2 份 1-氨基-8-萘酚-3,6-二磺酸钠和 2 份无水碳酸钠及 0.1 份无水亚硫酸钠用 30 份水溶解后慢慢滴入上述体系, 历时 1h 滴毕, 继续反应 2h, 停止反应, 倒入分液漏斗中, 静置 1h, 待体系充分分层后, 分出下层透明液, 蒸出二氯甲烷得粗产品, 粗产品用四氢呋喃-水重结晶得到白色固体, 产率 65.5%。

[0046] (2) 称取 2 份纤维素于反应器中, 加入 10 份丙酮; 称取相对摩尔含量(以葡萄糖环计) 为 1/2 份改性剂, 并加入 30 份丙酮搅拌下使之溶解, 并慢慢地滴入上述体系中; 以 10wt%NaOH 为催化剂, 在温度为 40℃下反应 3h, 产物经抽滤、去离子水洗涤至中性, 所得固体在减压下烘干 24h;

[0047] (3) 将 0.5 份改性纤维素置于反应器中, 加入浓度为 8% 的硫酸 10 份, 130℃下水解 5h, 离心分离, 得水解产物待检测。

[0048] 本发明所述的改性方法得到的改性纤维素的结构及水解性能等各项性能可采用以下指标进行检测:

[0049] (1) 还原糖含量: 采用 3,5-二硝基水杨酸比色法(DNS) 测定水解液中还原糖含量。494nm 处测得的葡萄糖标准曲线为 $Y=0.91412X-0.10154$ ($R^2=0.9985$)。计算方法如下式:

[0050]

$$\text{还原糖含量}(\%) = \frac{0.9 \times \text{查曲线所得葡萄糖毫克数} \times \frac{\text{提取液总体积}}{\text{测定时取用体积}}}{\text{样品质量}(\text{mg})} \times 100\%$$

[0051] (2) 结构分析测定: FTIR 分析使用 NICOLET NEXUS 470 红外光谱仪, 样品制备采用 KBr 压片法。光谱仪分辨率为 4cm^{-1} , 扫描次数为 30。样品的 X-射线衍射分析在德国 BrukerAXS 公司的 D8Advance 型 X-射线衍射仪上进行, 采用铜靶 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406\text{nm}$), 功率为 1600W ($40\text{kV} \times 40\text{mA}$), 采用 NaI 晶体闪烁计数器测量 X-射线的强度, 扫描范围为 $3^\circ - 60^\circ$, 扫描速度 $4^\circ / \text{min}$, 步长 0.02° 。

[0052] (3) 晶粒尺寸计算: 晶粒尺寸根据 Scherrer 公式 $D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}$ 计算, 其中 D 为晶粒尺寸; k 为 Scherrer 常数, 取 $k=0.89$; λ 为 X 射线波长, 对铜靶 $\lambda = 0.15406\text{nm}$; B 为特征衍射峰的最大半高宽, 以弧度表示; θ 为 Bragg 角, 文中计算 002 面的晶粒尺寸。采用公式 $\text{CrI} = (I_{002} - I_{\text{am}}) / I_{002}$ 计算产物的结晶指数, 式中 I_{002} 为 002 晶面衍射强度的最大值, I_{am} 指 $2\theta = 18.3^\circ$ 处的衍射强度。

[0053] 表 1 改性纤维素检测结果

[0054]

	还原糖溶液 吸光度	还原糖得率 (%)	结晶指数 (%)	晶粒尺寸 (nm)
实施例 1	0.517	12.22	71.11	9.012
实施例 2	0.694	15.78	61.34	8.84
实施例 3	1.094	23.54	55.31	8.754
实施例 4	0.712	16.02	69.49	8.914
实施例 5	0.586	13.58	75.21	8.933

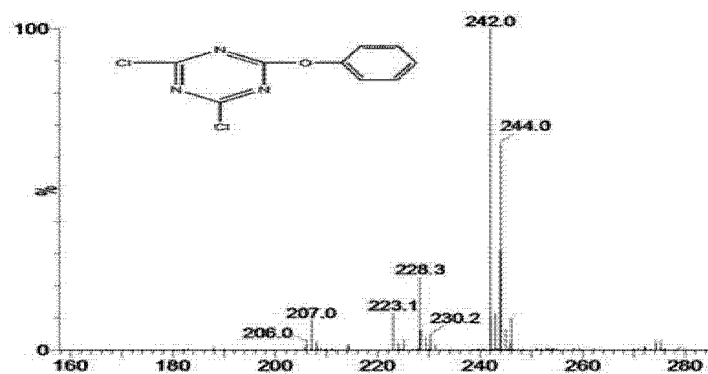


图 1

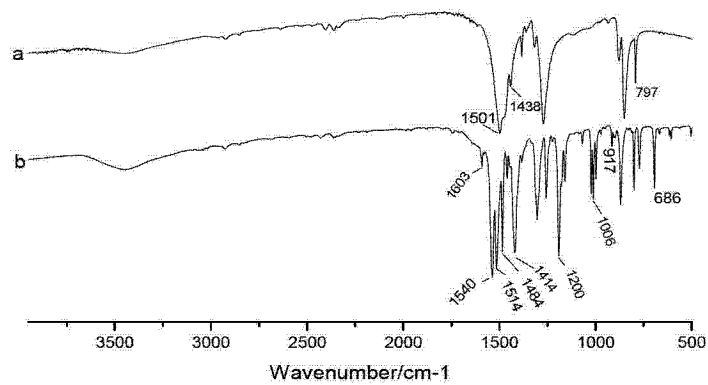


图 2

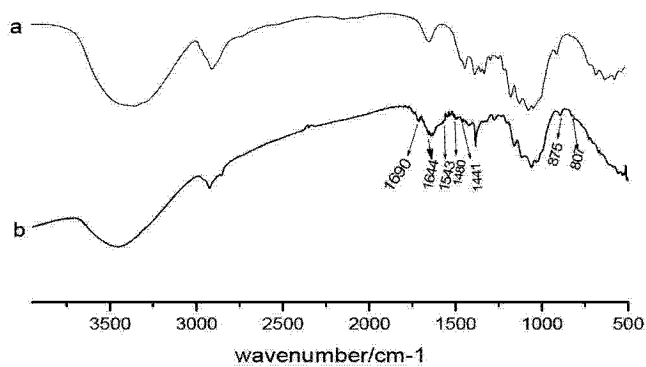


图 3

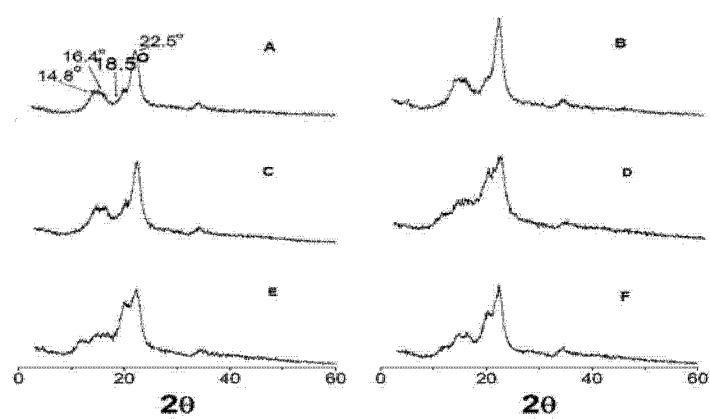


图 4