

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D21C 5/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200710037882.9

[45] 授权公告日 2009 年 3 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100465373C

[22] 申请日 2007.3.8

[21] 申请号 200710037882.9

[73] 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

共同专利权人 深圳市利世隆科技有限公司

[72] 发明人 李荣秀 董德贤 陈德兆 李彦夷
孙 杰

[56] 参考文献

CN1264985C 2006.7.19

CN1424459A 2003.6.18

US6110323A 2000.8.29

GB1474219A 1977.5.18

CN1160768A 1997.10.1

US4520105A 1985.5.28

CN1796656A 2006.7.5

CN1233476C 2005.12.28

审查员 王 蕊

[74] 专利代理机构 上海交达专利事务所

代理人 王锡麟 王桂忠

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

用生物质原料炼制生产纤维素、木质素和木糖的方法

[57] 摘要

一种生物工程技术领域的用生物质原料炼制生产纤维素、木质素和木糖的方法，具体为：生物质原料粉碎过筛后，用低沸点有机酸浸泡，使生物质原料分解成木糖及低聚木糖，纤维素和木质素而液化，反应后将该液化生物质冷却，并加入有机溶剂，混匀后静置，待沉淀析出完全，将沉淀分离、洗涤、干燥得到无定型纤维素，将纤维素沉淀母液蒸馏，回收有机酸及生成的易挥发有机物，蒸馏母液冷却后静置，待沉淀析出完全，将沉淀分离、洗涤、干燥得到木糖及低聚木糖，蒸馏回收上述木糖及低聚木糖沉淀母液中的有机溶剂，并将该蒸馏母液中析出的沉淀分离、干燥得到木质素。本发明中有机酸和有机溶剂得到全循环，无废物排放，是一种绿色炼制方法。

1、一种用生物质原料炼制生产纤维素、木质素和木糖的方法，其特征在于，具体步骤包括：

(1) 生物质原料粉碎过筛后，用低沸点有机酸浸泡，使生物质原料分解成木糖及低聚木糖，纤维素和木质素而液化，反应后将该液化生物质冷却；

(2) 向上述冷却的液化生物质中加入有机溶剂，混匀后静置，待沉淀析出完全，将沉淀分离、洗涤、干燥得到无定型纤维素，纤维素沉淀母液留用；

(3) 将上述纤维素沉淀母液蒸馏，回收低沸点有机酸及生成的易挥发有机物，蒸馏母液冷却后静置，待沉淀析出完全，将沉淀分离、洗涤、干燥得到木糖及低聚木糖，木糖及低聚木糖沉淀母液留用；

(4) 蒸馏回收上述木糖及低聚木糖沉淀母液中的有机溶剂，并将该蒸馏母液中析出的沉淀分离、干燥得到木质素；

步骤(2)中所述的有机溶剂选自乙醇、正丙醇、异丙醇，2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、正戊醇、异戊醇，正己醇、环己醇、二氧六环、庚醇、辛醇的一种或几种的混合物。

2、根据权利要求1所述的用生物质原料炼制生产纤维素、木质素和木糖的方法，其特征是，所述的生物质原料选自木本原料、禾本原料以及草本原料中的一种或数种的混合物。

3、根据权利要求1所述的用生物质原料炼制生产纤维素、木质素和木糖的方法，其特征是，步骤(1)中所述的过筛，是过8-64目筛。

4、根据权利要求1所述的用生物质原料炼制生产纤维素、木质素和木糖的方法，其特征是，所述的低沸点有机酸选自三氟乙酸、三氟甲磺酸的一种或两种的混合物。

5、根据权利要求4所述的用生物质原料炼制生产纤维素、木质素和木糖的方法，其特征是，所述的低沸点有机酸，其体积比浓度为20-100%。

6、根据权利要求1所述的用生物质原料炼制生产纤维素、木质素和木糖的方法，其特征是，所述的生物质原料，其与低沸点有机酸的固液重量体积比1:2

—20。

7、根据权利要求 1 所述的用生物质原料炼制生产纤维素、木质素和木糖的方法，其特征是，步骤（2）中所述的有机溶剂，其用量为液化生物质体积的 2-10 倍。

8、根据权利要求 1 所述的用生物质原料炼制生产纤维素、木质素和木糖的方法，其特征是，步骤（1）和（3）中所述的冷却，温度为 18—35℃。

9、根据权利要求 1 所述的用生物质原料炼制生产纤维素、木质素和木糖的方法，其特征是，步骤（2）和（3）中所述的静置，时间为 2-12 小时。

用生物质原料炼制生产纤维素、木质素和木糖的方法

技术领域

本发明涉及生物工程技术领域的一种用生物质原料炼制生产纤维素、木质素和木糖的方法。

背景技术

生物质是指生物利用光合作用进行二氧化碳循环合成的各种生物物质，能够以化学方式储存太阳能，是以可再生形式储存在生物圈的碳，为地球上碳循环的重要环节。生物质主要形式有林木如枝条、农业秸秆如麦秸、稻秆、玉米秆，以及草类如芒草。这些物质主要由纤维素、半纤维素和木质素相互交联粘结，形成致密的质地，难于分离和降解。因此生物质原料的解离加工是生物利用的最大的技术瓶颈之一。该技术障碍的突破将提高生物燃料乙醇生产的经济性，扩大生物源大宗化学品原料来源，增加生态塑料聚乳酸树脂与石油基塑料的竞争力。

经对现有技术的文献检索发现，中国专利号 02145150.8、名称为“由生物质水解制备还原性单糖的方法”的发明，提出如下技术方案：以生物质为原料，以稀酸为催化剂，在 100-200℃ 的温度范围内水解，得到可发酵单糖，由于该方法与其它浓酸水解工艺一样采用了无机酸水解生物质，因此存在着生产过程中废酸难于回收或回收利用率低，废物和废液排放量高，不利用环境保护的缺点。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术中的不足，提供一种用生物质原料炼制生产纤维素、木质素和木糖的方法，使其实现对生物质原料中有效组份的充分利用，并减少了废物和废液的排放，有利于环境保护。

本发明是通过以下技术方案实现的，本发明首先用低沸点有机酸浸泡生物质原料使其中的半纤维素部分水解成还原性木糖，同时游离出纤维素和木质素，再通过使用有机溶剂分级制备纤维素、木质素和木糖及低聚木糖，并回收所用的有机酸和有机溶剂。

本发明具体包括如下步骤:

(1) 生物质原料粉碎过筛 8-64 目后, 用浓度为 20-100% (v/v) 的低沸点有机酸, 以固液比 (w/v) 1:2-20, 在 20-120℃ 浸泡 1-12 小时, 使生物质原料分解成木糖及低聚木糖, 纤维素和木质素而液化, 反应后将该液化生物质冷却至 18-35℃;

(2) 向上述冷却的液化生物质中加入 2-10 倍于其体积的有机溶剂, 充分混匀后静置 2-12 小时, 待沉淀析出完全, 将沉淀分离、洗涤、干燥得到无定型纤维素, 纤维素沉淀母液留用;

(3) 将上述纤维素沉淀母液蒸馏, 回收有机酸及生成的易挥发有机物, 蒸馏母液冷却至 18-35℃ 时后静置 2-12 小时, 待沉淀析出完全, 将沉淀分离、洗涤、干燥得到木糖及低聚木糖, 木糖及低聚木糖沉淀母液留用;

(4) 蒸馏回收上述木糖及低聚木糖沉淀母液中的有机溶剂, 并将该蒸馏母液中析出的沉淀分离、干燥得到木质素。

所述的生物质原料选自木本原料如林地废弃物象修剪下的枝条、禾本原料如农业麦秸象稻秆、玉米秆, 以及草本原料如种植的芒草和收集的荒草等中的一种或数种的混合物。

所述的有机酸选自三氟乙酸、三氟甲磺酸中的一种或两种的混合物。

所述的有机溶剂沸点大于上述有机酸, 选自乙醇、正丙醇、异丙醇, 2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、正戊醇、异戊醇, 正己醇、环己醇、二氧六环、庚醇及辛醇中的一种或几种的混合物。

本发明在生产过程中能够完全回收循环所用的有机酸和有机溶剂, 生产过程无废物、废气和废水排放, 是环境友好的绿色生产技术, 且能充分利用生物质原料生产纤维素、木质素和木糖及低聚木糖产品, 没有废物生成。本发明制备的纤维素、木质素和木糖及低聚木糖能够作原料进一步加工成健康、医药、化工、及能源产品, 如制备的纤维素制品具有疏松的无定型性质, 易于进一步加工; 制备的木质素制品纯度高 (纤维素和半纤维素含量小于 2%, w/w), 易于进一步加工成其它化学原料和终产品; 本发明还适用于含半纤维素、纤维素和木质素的其它木本、禾本和草本原料的加工。

具体实施方式

下面对本发明的实施例作详细说明：本实施例在以本发明技术方案为前提下进行实施，给出了详细的实施方式和具体的操作过程，但本发明的保护范围不限于下述的实施例。

如下实施例中未注明具体条件的实验，通常按照美国国家可再生能源实验室发展的标准生物质分析方法{NREL Laboratory Analytical Procedures, LAPs (NREL 实验室分析方法)，下载网址：http://www1.eere.energy.gov/biomass/analytical_procedures.html，其中“Determination of Sugars, Byproducts, and Degradation Products in Liquid Fraction Process Samples”，Amie Sluiter, 2006, 《Biomass Analysis Technology Team (Version 2005)》，Laboratory Analytical Procedure, NREL} (“液体分级过程样品中糖，副产物和降解产物的分析”，Amie Sluiter, 2006, 生物质分析技术研究组，《实验室分析方法(2005版)》，美国国家可再生能源实验室)以及“Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass”，Amie Sluiter, 2006年，Biomass Analysis Technology Team, 《Laboratory Analytical Procedure (Version 2005)》，NREL, (“生物质中结构碳水化合物和木质素的测定”，Amie Sluiter, 2006年，生物质分析技术研究组，《实验室分析方法(2005版)》，美国国家可再生能源实验室)}进行：还原糖测定采用3,5-二硝基水杨酸(3,5-dinitro-salicylic, DNS)在碱性和煮沸条件下与还原糖的还原基团发生氧化还原反应生成棕红色3-氨基-5-硝基水杨酸，在一定浓度范围内颜色深浅与还原糖含量成比例关系的原理，以葡萄糖为标准品，因实际产物中糖种类较多，用0.9修正测得还原糖质量分数。

实施例1 从麦秸秆制备木糖及低聚木糖、纤维素和木质素

取麦秸秆粉碎过64目筛，称取1g放入圆底烧瓶，并加入三氟乙酸8ml，加盖密封，沙浴60℃浸泡12h，再冷却至18℃，然后加入80ml异戊醇充分混合，静置12小时析出沉淀，将沉淀分离、洗涤、干燥得到无定型纤维素0.46g，蒸馏纤维素沉淀母液收集75-85℃馏分回收三氟乙酸，收集115-125℃馏分得到反应生成的乙酸，再将蒸馏后的纤维素沉淀母液冷却至18℃后静置12小时析出沉淀，将沉淀分离、洗涤、干燥得到木糖及低聚木糖0.15g，蒸馏木糖及低聚木糖

沉淀母液收集 125-135℃馏分回收异戊醇，将该蒸馏母液析出的固体物分离、干燥得到木质素 0.22g。

实施例 2 从麦秸秆制备木糖及低聚木糖、纤维素和木质素

取麦秸秆粉碎过 8 目筛，称取 1g 放入圆底烧瓶，并加入三氟乙酸 4ml，加盖密封，在 75℃沙浴浸泡 6h，再冷却至 25℃，然后加入 20 ml 正戊醇充分混合，静置 6 小时析出沉淀，将沉淀分离、洗涤、干燥得到无定型纤维素组分 0.43g，蒸馏纤维素沉淀母液收集 75-85℃馏分回收三氟乙酸，收集 115-125℃馏分回收生物质分解生成的乙酸，将蒸馏后的纤维素沉淀母液冷却至 25℃后再静置 6 小时析出沉淀，将沉淀分离、洗涤、干燥得到木糖及低聚木糖 0.20g，蒸馏木糖及低聚木糖沉淀母液收集 132-142℃馏分回收正戊醇，将该蒸馏母液析出的固体物分离、干燥得到木质素 0.25g。

实施例 3 从玉米秸秆制备木糖及低聚木糖、纤维素和木质素

取玉米秸秆粉碎过 8 目筛，称取 1g 放入圆底烧瓶，并加入三氟乙酸 2ml，然后加盖密封，于 80℃沙浴浸泡 8h，再冷却至 30℃，然后加入 20 ml 异丙醇充分混合，静置 2 小时析出沉淀，将该沉淀分离、洗涤、干燥得到无定型纤维素 0.48g，蒸馏纤维素沉淀母液收集 75-85℃馏分回收三氟乙酸，蒸馏后的纤维素沉淀母液冷却至 35℃后再静置 12 小时析出沉淀，将该沉淀分离、洗涤、干燥得到木糖及低聚木糖 0.25g，蒸馏木糖及低聚木糖沉淀母液收集 78-88℃馏分回收异丙醇，收集 115-125℃馏分回收生物质分解生成的乙酸，将该蒸馏母液中析出固体物分离、干燥得到木质素 0.22g。

实施例 4 从稻草制备木糖及低聚木糖、纤维素和木质素

取稻草粉碎过 16 目筛，称取 1g 放入圆底烧瓶，然后加入 20%浓度的三氟甲磺酸 12ml，加盖密封，于 120℃沙浴浸泡 1h，再冷却至 35℃，然后加入 36 ml 辛醇充分混合，静置 6 小时析出沉淀，将该沉淀分离、洗涤、干燥得到无定型纤维素 0.38g，蒸馏纤维素沉淀母液收集 115-125℃馏分回收生物质分解生成的乙酸，收集 150-170℃馏分回收三氟甲磺酸，蒸馏后的纤维素沉淀母液冷却至 35℃后再静置 6 小时析出沉淀，将该沉淀分离、洗涤、干燥得到木糖及低聚木糖 0.26g，蒸馏木糖及低聚木糖沉淀母液收集 190-200℃馏分回收辛醇，将该蒸馏

母液析出固体物分离、干燥得木质素 0.26g。

实施例 5 从杨树木屑制备木糖及低聚木糖、纤维素和木质素

取杨树木片粉碎过 16 目筛，称取 1g 放入圆底烧瓶，同时加入 60%浓度的三氟甲磺酸 15ml，加盖密封，于 20℃沙浴浸泡 4h 后冷却至 30℃，再加入 45 ml 庚醇充分混合，静置 4 小时析出沉淀，将该沉淀分离、洗涤、干燥得到无定型纤维素组分 0.45g，蒸馏纤维素沉淀母液收集 115-125℃馏分回收生物质分解生成的乙酸，收集 150-175℃馏分，得到回收三氟甲磺酸，蒸馏后的纤维素沉淀母液冷却至 35℃后再静置 6 小时析出沉淀，将该沉淀分离、洗涤、干燥得到木糖及低聚木糖 0.17g，蒸馏木糖及低聚木糖沉淀母液收集 170-180℃馏分回收庚醇，将该蒸馏母液析出固体物分离、干燥得木质素 0.24g。

实施例 6 从刺槐木屑制备木糖及低聚木糖、纤维素和木质素

取刺槐木片粉碎过 64 目筛，称取 1g 放入圆底烧瓶，同时加入三氟乙酸 20ml，加盖密封，于 70℃沙浴浸泡 8h 后冷却至 18℃，加入 60 ml 二氧六环充分混合，静置 12 小时析出沉淀，将该沉淀分离、洗涤、干燥得到无定型纤维素 0.53g，蒸馏纤维素沉淀母液收集 75-85℃馏分回收三氟乙酸，蒸馏后纤维素沉淀母液冷却至 18℃后再静置 12 小时析出沉淀，将该沉淀分离、洗涤、干燥得到木糖及低聚木糖 0.17g，蒸馏木糖及低聚木糖沉淀母液收集 95-105℃馏分回收二氧六环，收集 115-125℃馏分回收生物质分解生成的乙酸，将该蒸馏母液析出固体物分离、干燥得木质素 0.24g。

实施例 7 从桉树木屑制备木糖及低聚木糖、纤维素和木质素

取桉树木片粉碎过 32 目筛，称取 1g 放入圆底烧瓶，同时加入三氟乙酸 7ml，加盖密封，于 45℃沙浴浸泡 12h 后冷却至 20℃，再加入 50 ml 2-甲基-1-丁醇充分混合，静置 12 小时后析出沉淀，将该沉淀分离、洗涤、干燥得到无定型纤维素 0.58g，蒸馏纤维素沉淀母液收集 75-85℃馏分回收三氟乙酸，收集 115-125℃馏分回收生成的乙酸，蒸馏后纤维素沉淀母液冷却至 20℃后再静置 10 小时析出沉淀，将该沉淀分离、洗涤、干燥得到木糖及低聚木糖 0.13g，蒸馏木糖及低聚木糖沉淀母液收集 125-135℃馏分回收 2-甲基-1-丁醇，将该蒸馏母液析出固体物分离、干燥得木质素 0.25g。

实施例8 从软枝草制备木糖及低聚木糖、纤维素和木质素

取软枝草粉碎过 16 目筛,称取 1g 放入圆底烧瓶,同时加入三氟乙酸 2ml,加盖密封,于 85℃沙浴浸泡 12h 后冷却至 25℃,再加入 20 ml 正丙醇充分混合,静置 4 小时析出沉淀,将该沉淀分离、洗涤、干燥得到无定型纤维素 0.38g,蒸馏纤维素沉淀母液收集 75-85℃馏分回收三氟乙酸,蒸馏后的纤维素沉淀母液冷却至 25℃后再静置 10 小时析出沉淀,将该沉淀分离、洗涤、干燥得到木糖及低聚木糖 0.26g,蒸馏木糖及低聚木糖沉淀母液收集 95-105℃馏分回收正丙醇,收集 115-125℃馏分回收生成的乙酸,将该蒸馏母液析出固体物分离、干燥得木质素 0.18g。

实施例9 从甘蔗渣制备木糖及低聚木糖、纤维素和木质素

取甘蔗渣粉碎过 8 目筛,称取 1g 放入圆底烧瓶,同时加入三氟乙酸 7ml,加盖密封,于 75℃沙浴浸泡 10h 后冷却至 30℃,再加入 35 ml 乙醇充分混合,静置 2 小时析出沉淀,将该沉淀分离、洗涤、干燥得到无定型纤维素 0.42g,蒸馏纤维素沉淀母液收集 75-85℃馏分回收三氟乙酸,蒸馏后的纤维素沉淀母液冷却至 18℃后再静置 10 小时析出沉淀,将该沉淀分离、洗涤、干燥得到木糖及低聚木糖 0.22g,蒸馏木糖及低聚木糖沉淀母液收集 75-85℃馏分回收乙醇,收集 115-125℃馏分回收生物质分解生成的乙酸,将该蒸馏母液析出固体物分离、干燥得木质素 0.20g。

实施例10 从高粱秸秆制备木糖及低聚木糖、纤维素和木质素组分

取高粱秸秆粉碎过 8 目筛,称取 1g 放入圆底烧瓶,同时加入三氟乙酸 5ml,加盖密封,于 75℃沙浴浸泡 10 h 后冷却至 30℃,再加入 35 ml 3-甲基-1-丁醇充分混合,静置 2 小时后析出沉淀,将该沉淀分离、洗涤、干燥得到无定型纤维素 0.48g,蒸馏纤维素沉淀母液收集 75-85℃馏分回收三氟乙酸,收集 115-125℃馏分回收生成的乙酸,蒸馏后的纤维素沉淀母液冷却至 18℃后再静置 10 小时析出沉淀,将该沉淀分离、洗涤、干燥得到木糖及低聚木糖 0.24g,蒸馏木糖及低聚木糖沉淀母液收集 125-135℃馏分回收 3-甲基-1-丁醇,将该蒸馏母液析出固体物分离、干燥得木质素 0.22g。

实施例11 从竹子制备木糖及低聚木糖、纤维素和木质素组分

取竹片粉碎过 16 目筛，称取 1g 放入圆底烧瓶，同时加入三氟乙酸 8ml，加盖密封，于 80℃ 沙浴浸泡 12h 后冷却至 30℃，再加入 24 ml 正己醇充分混合，静置 2 小时析出沉淀，将该沉淀分离、洗涤、干燥得到无定型纤维素 0.46g，蒸馏纤维素沉淀母液收集 75-85℃ 馏分回收三氟乙酸，收集 115-125℃ 馏分回收生物质分解生成的乙酸，蒸馏后纤维素沉淀母液冷却至 18℃ 后再静置 10 小时析出沉淀，将该沉淀分离、洗涤、干燥得到木糖及低聚木糖 0.25g，蒸馏木糖及低聚木糖沉淀母液收集 153-163℃ 馏分回收正己醇，将该蒸馏母液析出固体物分离、干燥得木质素 0.23g。

实施例 12 从芒草制备木糖及低聚木糖、纤维素和木质素组分

取芒草粉碎过 64 目筛，称取 1g 放入圆底烧瓶，同时加入三氟乙酸 6ml，加盖密封，于 60℃ 沙浴浸泡 10h 后冷却至 25℃，再加入 30 ml 环己醇充分混合，静置 6 小时析出沉淀，将该沉淀分离、洗涤、干燥得到无定型纤维素 0.38g，蒸馏纤维素沉淀母液收集 75-85℃ 馏分回收三氟乙酸，收集 115-125℃ 馏分回收生物质分解生成的乙酸，蒸馏后纤维素沉淀母液冷却至 18℃ 后再静置 10 小时析出沉淀，将该沉淀分离、洗涤、干燥得到木糖及低聚木糖 0.23g，蒸馏木糖及低聚木糖沉淀母液收集 156-165℃ 馏分回收环己醇，将该蒸馏母液析出固体物分离、干燥得木质素 0.16g。