

合成应用于木质纤维素水解液精制的吸附树脂*

施丝兰^{1,2}, 张海荣^{1,3}, 林晓清^{1,3}, 杨丹^{1,3}, 黄超^{1,3}, 陈新德^{1,3†}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 中科院广州能源所盱眙凹土研发中心, 江苏 盱眙, 211700)

摘要: 对稀酸水解液进行精制脱毒是生化法中高效利用木质纤维素类生物质不可缺少的处理过程。本文以三种混合木质纤维素类生物质水解液为研究对象, 以苯乙烯等为原料合成吸附树脂, 考察了二乙烯基苯 (DVB) 浓度、单体和交联剂比例、非极性和弱极性单体等条件对吸附树脂吸附效果的影响。研究发现, 固液比 1.4 : 40 的情况下, 不经过任何其他工艺, 仅用吸附树脂, 糠醛的去除率可以达到 76% 以上, 5-羟甲基糠醛去除率可超过 40%, 可溶性木质素的最高去除率约为 87%, 而总糖损失率在 8% 左右。一定范围内提高交联剂的量可提高树脂的吸附性能, 从而提高抑制剂的去除率。添加丙烯酸甲酯 (MA) 单体来改变树脂的极性, 并不能提高树脂对每种抑制剂的吸附。

关键词: 水解液; 精制; 吸附树脂; 合成; 吸附

中图分类号: TK01+9; TQ322.4

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2016.01.011

Synthesis and Application of Adsorption Resin to Purification of Lignocellulose Biomass Hydrolysate

SHI Si-lan^{1,2}, ZHANG Hai-rong^{1,3}, LIN Xiao-qing^{1,3}, YANG Dan^{1,3},
HUANG Chao^{1,3}, CHEN Xin-de^{1,3}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. R&D Center of Xuyi Attapulgit Applied Technology, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Xuyi 211700, Jiangsu, China)

Abstract: Purification of diluted-acid hydrolysate is essential for efficient utilization of lignocellulose biomass. In this work, synthesis and application of adsorption resin to several kind of lignocellulose biomass hydrolysate by diluted-acid were studied, including the effects on adsorption of concentration of divinyl benzene (DVB), the ratio of monomer and cross-linking agent, the difference of nonpolar and weak-polar monomers. It was found that, without other processes assisting, the prepared adsorption resins were able to remove more than 76% furfural, over 40% 5-hydroxymethyl furfural (5-HMF), and about 87% soluble lignin (SL) at the solid-liquid ratio of 1.4:40, while the loss of total sugar was just near 8%. Besides, the studies were shown that increase of cross-linking agent was likely to improve the adsorption capacity and the removal ratio of inhibitors. As a weak-polar monomer, methyl acrylate (MA) was unable to increase every desired adsorbate.

Key words: hydrolysate; purification; adsorption resin; synthesis; adsorption

0 前言

木质纤维素类生物质作为生物质的主体具有很大的开发潜力。目前木质纤维素的转化技术很多, 主要有生化转化、热化学转化和物理转化等^[1], 其中生化技术中生物质水解液发酵制取醇类等生物基产品, 在替代很多化石基产品方面有很好的前景。

生化转化技术主要包括预处理、水解、发酵、产品分离^[2]等过程, 其中发酵是关键步骤之一, 而水解液中的某些物质直接影响发酵效果, 进而影响产物的产率, 所以对水解液进行精制, 除掉发酵的抑制剂已成为很多学者研究的焦点^[3-4]。稀酸水解是很常见的一种水解方法, 该方法中纤维素经过水解过程最终会降解为发酵营养物质的糖类, 及对发酵起

* 收稿日期: 2015-11-03 修订日期: 2015-12-17

基金项目: 国家自然科学基金 (51508547)

† 通信作者: 陈新德, E-mail: cxd_cxd@hotmail.com

抑制作用的弱酸、糠醛、五甲基糠醛 (5-HMF) 和很小一部分可溶性木质素 (SL)。去除这些抑制剂常用的方法有化学法和物理吸附法, 常用的吸附剂有活性炭、离子交换树脂和碱^[5]。活性炭是常用的吸附剂, 其吸附效果明显, 但是再生困难, 成本也高; 离子交换树脂具有很高的选择性, 但一般需要和碱一起使用, 对 pH 值的要求比较苛刻, 再生的要求也比较高; 只用碱处理的效果很有限。

吸附树脂作为一种性能优良的高分子聚合吸附剂已经被应用到很多领域, 如药物提取^[6-7], 食品加工^[8-9], 废水处理^[10]等。吸附树脂可直接对水解液中的抑制剂进行吸附, 最重要的是吸附树脂的再生十分简单, 只需用乙醇作为溶剂即可。树脂合成通常采用的方法为悬浮聚合法, 即“水包油”体系。油相主要是由聚合单体、交联剂、致孔剂等组成, 跟水在反应釜中, 受溶剂和搅拌切力的作用形成“水包油”体系, 而形成的油相就是一个微型的聚合反应空间。聚合成球的过程, 随着聚合反应的进行, 聚合物在“微反应釜”圆形液滴内慢慢地形成, 填充整个油滴, 直至形成相互交联的微球固体高聚合物。成球后使用溶剂将致孔剂去除掉, 留下空穴, 树脂便形成丰富发达的孔网络结构^[11]。

本文拟将吸附树脂应用于水解液精制。合成及优化吸附树脂, 直接对制得的水解液进行吸附, 不经过碱处理。由于真实体系的水解液中物质成分较复杂, 本文主要考察吸附树脂对水解液进行吸附后, 糠醛、5-HMF 及 SL 等主要抑制剂的去除效果及总糖损失率 (TS)。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

混合水解液由甘蔗渣、玉米芯和稻草秸秆三种水解液混合而成, 由中国科学院广州能源研究所能源化工实验室所用的酸水解工艺技术制备而成。

二乙烯基苯 (DVB) 55wt%、63wt% 和 80wt% 为工业级, 购于北京市津同乐泰化工集团; 苯乙烯 (St)、丙烯酸甲酯 (MA)、甲苯 (Tol)、液体石蜡 (PL)、过氧化苯甲酰 (BPO)、聚乙烯醇 (PVA)、无水乙醇均为化学纯。

1.2 实验方法与步骤

1.2.1 分析方法

水解液中的糖类物质、糠醛和 5-HMF 的浓度用

Waters 2685 型 (Waters Corp., USA) 高效液相色谱仪测定, 所配用的检测器是 Waters 2414 型示差检测器, 流动相是 5 mmol·L⁻¹ 的稀硫酸。而 SL 浓度 C_L 则通过 GOUVEIA 等^[12]人所用的公式计算获得:

$$C_L = 4.187 \times 10^{-2} (A_L - A_{PD}) - 3.279 \times 10^{-4} \quad (1)$$

其中, A_L 是用 6 mol·L⁻¹ 的 NaOH 调节后 pH 为 12、去离子水稀释后吸光度小于 1 的水解液在 280 nm 下的吸光度。 $A_{PD} = C_F \cdot \epsilon_F + C_{HMF} \cdot \epsilon_{HMF}$, 其中 C_F 和 C_{HMF} 是糠醛和 5-HMF 的浓度, ϵ_F 和 ϵ_{HMF} 是糠醛和 5-HMF 在 280 nm 下的消光系数, 分别为 14.685 m²·g⁻¹ 和 11.40 m²·g⁻¹。

1.2.2 树脂的合成

称取 7.0 g 的 PVA 于 500 mL 的三口烧瓶中, 加入 140 g 左右去离子水, 在 90℃ 的恒温水浴中加热搅拌。待 PVA 完全溶解及冷却后, 加入 8.0 g 左右的 NaCl, 搅拌使之溶解。再往烧瓶中先后加入预称量好的油相 (致孔剂 Tol 和 PL 各 20.0 g, 引发剂 BPO 0.3 g, 聚合单体 St、MA 和交联剂 DVB 的量随考察因素而变化, 其总量和致孔剂总量比例为 1:1), 并滴加数滴提前配置好的 1% 亚甲基蓝溶液, 插上温度计和冷凝管, 然后把三口烧瓶放置于油浴锅中, 开启搅拌机, 调节转速, 待液滴达到合适大小固定转速。关于总单体与致孔剂的比例、良溶剂和非良溶剂的比例此处不做考究。

合成过程分三个阶段升温: (1) 约 1.5 h 内从室温升到 50℃ 左右; (2) 4 h 内从 50℃ 升到 70℃; (3) 1 h 内从 70℃ 升到 80℃。然后保持温度在 80℃, 恒温搅拌煮球约 3 h。取出小球, 用去离子水和无水乙醇清洗数次, 晾干待用。

1.2.3 树脂的处理

将晾干后的树脂用筛子筛分出 20 ~ 60 目的树脂, 然后用滤纸包好放进索氏提取器, 用溶剂无水乙醇进行抽提约 12 h, 期间每隔 2 ~ 3 h 换一次溶剂。待抽提结束, 再用无水乙醇清洗多次至流出液在水中没有沉淀为止, 真空抽滤后, 称取 1 ~ 2 g 湿树脂放进真空干燥箱进行干燥, 记下干燥前后树脂的质量, 其余的湿树脂封装好备用。

1.2.4 吸附实验

称取一定量的湿树脂 (约等量于 2 g 干树脂) 于 100 mL 锥形瓶中, 然后加入 40 g 的水解液 (即固液比为 1:20), 密封后放进摇床中进行振荡, 振荡频率为 150 rpm, 温度设为 28℃, 震荡时间为 2 h。

振荡结束后, 过滤, 取滤液, 然后对滤液进行高效液相色谱组分浓度分析。由于在存放过程中水解液的成分会发生变化, 所以每考察一个因素都做一个空白对照, 即锥形瓶中只加入等量的水解液不加入吸附树脂进行振荡。

2 结果与讨论

2.1 不同浓度 DVB 吸附效果

市场上售的工业级 DVB 常见的是 55%、63% 和 80% 三种浓度, 因此本文仅考察这三种常见的 DVB 合成吸附树脂的情况, 不同浓度的 DVB 合成的吸附

树脂对水解液中抑制剂的吸附效果如图 1 所示 (OH 指的是吸附前的原水解液, D_R 是去除率, 下同)。由图 1 可看出来, 其他条件相同的情况下, DVB 浓度对合成的树脂的效果影响不明显, 随浓度的增大去除率呈一个较小的上升趋势, 而总糖损失率都不超过 2% (图 1d)。当 DVB 浓度为 80%, 得到的树脂不管是对糠醛 (图 1a)、5-HMF (图 1b) 还是 SL (图 1c) 的吸附量都是最大的。这种情况很可能是因为, 相同质量下作为交联剂的 DVB 含量越高, 交联度也可能会提高的, 即树脂的孔网络会更发达, 这就为吸附提供了更多的孔空间^[11]。

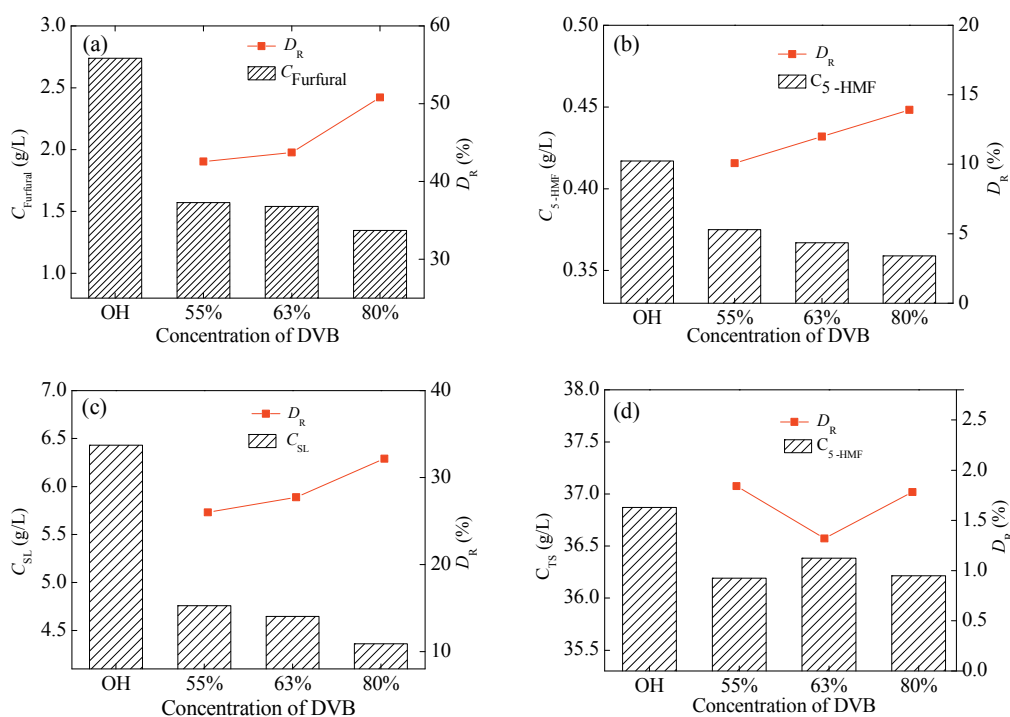


图 1 不同浓度的 DVB 合成的吸附树脂对抑制剂糠醛 (a), 5-HMF (b), 和 SL (c) 吸附及总糖损失率 (d) 的影响
Fig. 1 Effect of concentration of DVB on resin application to adsorption of furfural (a), 5-HMF (b), SL (c) and total sugar (d)

2.2 单体/交联剂比例的影响

保持其他因素不变, 不同的单体与交联剂的比例对合成树脂的影响结果如图 2 所示, 随着 DVB 比例的升高, 各抑制剂的被吸附量呈增加的趋势, 而总糖损失率则稍微递增。考察的范围内, DVB 含量最高 (St : DVB = 1 : 3) 的树脂对糠醛的去除率达到 76%, 5-HMF 和 SL 的去除率接近 40%, 总体表现最佳, 此时的总糖损失率也仅为 10%。由此得出结论: 在一定的范围内, DVB 的含量越高, 孔网络结构可能越发达, 合成的树脂吸附效果越好。

为了对得出的结论做进一步的研究, 我们选了其中三款树脂做比表面积和平均孔径分析, 结果如表 1 所示。固定单体和交联剂总量不变, 随着 DVB 比例的增大, BET 比表面积逐渐变大。这跟单体比例越大、吸附效果越好是相一致的, 大的比表面

表 1 部分合成树脂表征结果
Table 1 S_{BET} and D_p of resin samples

Resin sample	3-1	1-2	1-3
BET surface area (m^2/g)	132.0	487.1	534.7
Average pore diameter (nm)	127.8	58.5	53.3

积具有更多的吸附位点。另外，平均孔径随着 DVB 比例的增加而逐渐变小，这是因为 DVB 的含量增大

带来了更大的交联度，其他比例条件不变的情况下，交联度变大，孔变得更加丰富，使得孔尺寸变小。

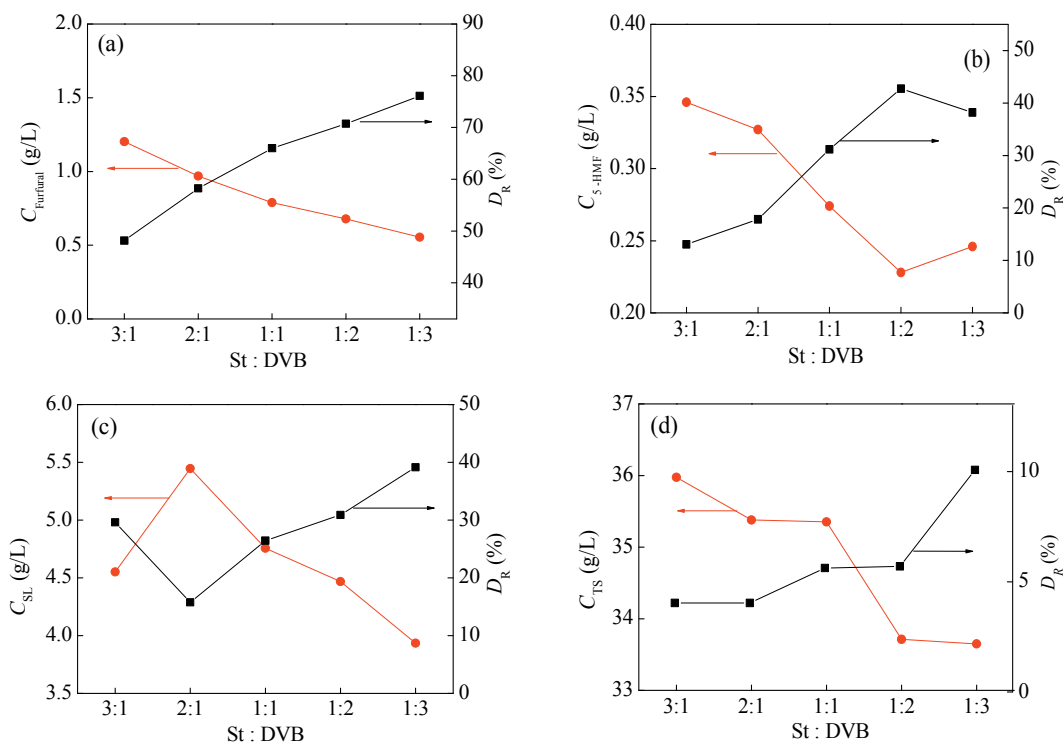


图 2 不同比例的聚合单体和交联剂 (St: DVB) 合成的吸附树脂对抑制剂糠醛 (a), 5-HMF (b) 和 SL (c) 吸附及总糖损失率 (d) 的影响

Fig. 2 Effect of different ratio of St and DVB on the adsorptive resin application to adsorption of furfural (a), 5-HMF (b), solvable lignin (c) and total sugar (d)

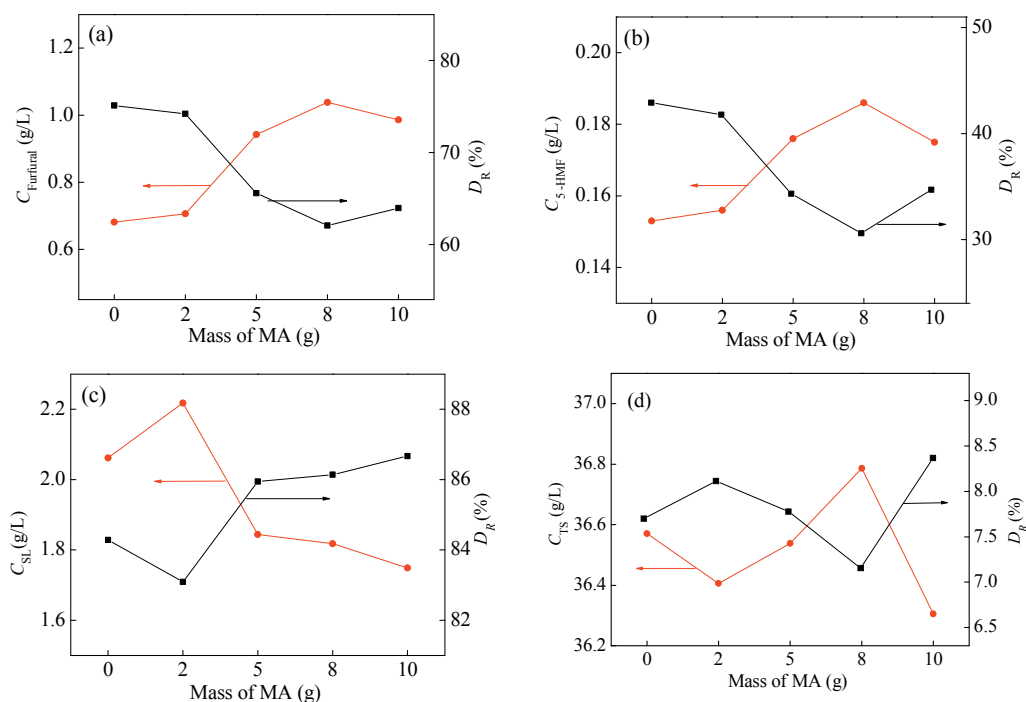


图 3 添加不同量 MA 合成的吸附树脂对糠醛 (a), 5-HMF (b) 和 SL (c) 的吸附效果及总糖损失率 (d) 情况

Fig. 3 Effect of mass of MA on the adsorptive resin application to adsorption of furfural (a), 5-HMF (b), SL (c) and total sugar (d)

2.3 添加弱极性单体的影响

吸附树脂对吸附质的吸附主要依靠分子间的相互作用力,理论上,适当地增加单体的弱极性,可以提高树脂对弱极性吸附质的吸附量^[13]。本文根据糠醛、5-HMF 和溶解性木质素的分子结构具有碳氧键的特点,往体系中添加一定量的弱极性单体 MA,同时固定单体、交联剂 DVB、甲苯及液体石蜡等的量不变。从图 3 的结果可以看出,树脂对抑制剂的吸附量并没有随 MA 用量增加而增加,而总糖损失率处于较低值且变化不大。随着 MA 添加量的增加,糠醛和 5-HMF 的变化规律几乎一致,这主要是因为二者在结构和分子量上很相似;MA 的加入对糠醛和 5-HMF 的吸附几乎是没有贡献的,甚至使吸附效果更差。对于 SL,去除率均超过 83%,最高达到 87%,总体上吸附量是逐渐增加的(图 3c);添加 MA 的树脂比不添加 MA 的树脂可多去除 2.5%左右的 SL,同时总糖损失率维持在 8%左右。

添加弱极性单体 MA,引入了一个特殊的官能

团——酯基,降低了树脂对糠醛的吸附。这很可能是因为糠醛的醛基与树脂上的酯基均呈负电性,由此产生了排斥作用。而 5-HMF 有一个羟甲基,有可能形成氢键或对吸附起有利作用,所以影响会比糠醛小一些。SL 的吸附量有一定的增加,也是因为 SL 上有酚羟基,可以跟树脂的氧形成氢键。

2.4 扫描电镜结果

选择合成的其中一款树脂在扫描电镜仪(SEM)上进行由小到大不同倍数的观察,得到图 4 四个不同尺寸的电镜图。在低倍镜(图 4a)下,可以看到树脂呈规则的微球状,球外表面看上去很光滑;而较高放大倍数下可观察到表面实际上存在很多小孔(图 4b),溶液就是通过这些小孔进入到微球里面的。微球破开后,其形貌如图 4c 和图 4d 所示,很明显地看到里面是大量均匀开放的孔穴。这些发达的孔网络是树脂微球里面的溶剂被洗脱出来后形成的,而丰富的空穴使树脂具有较大的比表面积,为吸附质提供大量的吸附位点。

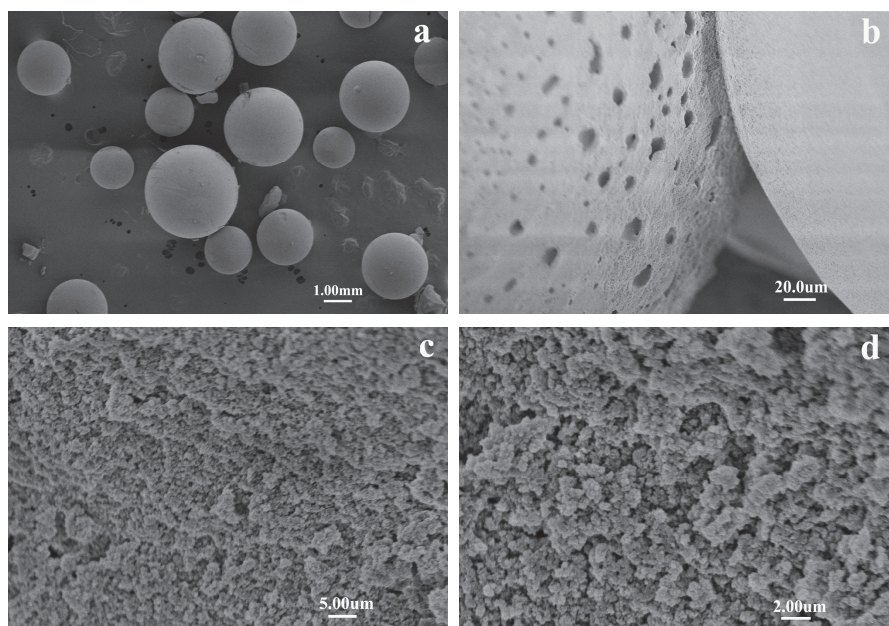


图 4 合成的某树脂不同放大倍数的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of one resin under different amplification

2.5 红外分析

以苯乙烯为单体合成的吸附树脂是非极性的,丙烯酸甲酯合成的树脂是弱极性的,二者在结构上的差异可以通过傅里叶红外光谱反映出来。图 5 的三条谱线分别是 MA 添加量为 0 g、5 g、10 g 所对应树脂的红外吸收光谱(分别标为 M0、M5、M10)。

对比 M0 和 M10 的吸收情况, M10 在 $3\ 025\ \text{cm}^{-1}$ 左右和 $1\ 498\ \text{cm}^{-1}$ 左右少两个峰,这是 St 聚合后贡献的 C-C 振动频率^[14];而在 $1\ 731\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 207\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 119\ \text{cm}^{-1}$ 多出三个峰,这是丙烯酸甲酯引入的酯基中的 C=O 和 C-O-C 振荡贡献的^[14]。M5 是 M10 和 M0 的过渡峰,在 $3\ 025\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1498\ \text{cm}^{-1}$ 吸收强

度变弱，这是因为苯乙烯引入的 C-C 的量在减少；同样的道理在在 1731 cm^{-1} , 1207 cm^{-1} 和 1119 cm^{-1} 逐渐出现新峰就是 C 和 O 的引入。通过这些出峰的结果可以判定，合成的树脂碳骨架是存在相对应单体的，即 M10 是由 MA 和 DVB 聚合成，而存在过渡峰的 M5 的碳骨架是由 St、MA 和 DVB 共聚而成。

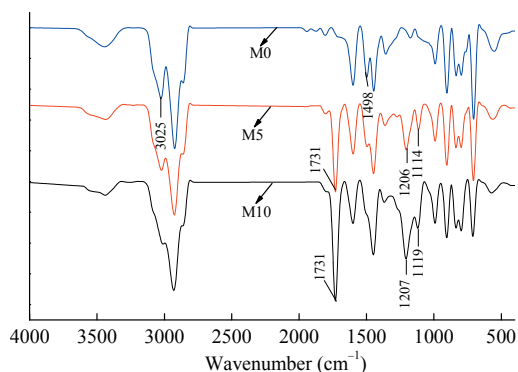


图5 不同单体含量的树脂 M0、M5 和 M10 的 FTIR 图谱
Fig. 5 FTIR spectra of M0, M5 and M10

3 结 论

交联剂浓度、单体和交联剂比例、非极性和弱极性单体等对合成吸附树脂吸附效果等均有影响。实验结果显示，常售的三种浓度 DVB 中，浓度为 80% 合成的树脂吸附效果总体上优于较其他浓度；而添加的 DVB 占单体比例越高，合成的树脂比表面积越大，吸附抑制剂的效果也相应地递增，总糖损失率维持在较低的水平。添加 MA 单体来改变树脂的极性，对提高 SL 的去除率有帮助，但并不能提高树脂对每种抑制剂的吸附，而对总糖损失率影响不大。本研究虽然不能完全去除抑制剂，但采用的精制工艺简单，且不需经过其他处理，具有很好的应用前景，可以结合其他方法或改进工艺进一步提高水解液的质量。

参考文献：

- [1] 蒋剑春. 生物质能源转化技术与应用(I)[J]. 生物质化学工程, 2007, 41(3): 59-65. DOI: 10.3969/j.issn.1673-5854.2007.03.016.
- [2] 陈洪章, 王岚. 生物质能源转化技术与应用-生物质的

生物转化技术原理与应用(VIII)[J]. 生物质化学工程, 2008, 42(4): 67-72. DOI: 10.3969/j.issn.1673-5854.2008.04.014.

- [3] SUN Y, CHENG J Y. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review[J]. Bioresource technology, 2002, 83(1): 1-11. DOI: 10.1016/S0960-8524(01)00212-7.
- [4] PALMQVIST E, HAHN-HÄGERDAL B. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I: inhibition and detoxification[J]. Bioresource technology, 2000, 74(1): 17-24. DOI: 10.1016/S0960-8524(99)00160-1.
- [5] LARSSON S, REIMANN A, NILVEBRANT N O, et al. Comparison of different methods for the detoxification of lignocellulose hydrolysates of spruce[J]. Applied biochemistry and biotechnology, 1999, 77(1/3): 91-103. DOI: 10.1385/ABAB:77:1-3:91.
- [6] 陈骏, 方宁红, 张志丕, 等. 一种大孔吸附树脂的合成及在红霉素提取中的应用[J]. 中国抗生素杂志, 2002, 27(5): 270-272. DOI: 10.3969/j.issn.1001-8689.2002.05.005.
- [7] 马振山. 大孔吸附树脂在药学领域中的应用[J]. 中成药, 1997(12): 40-41.
- [8] 刘海霞, 牛鹏飞, 王峰, 等. 大孔吸附树脂对大枣多糖提取液的脱色条件研究[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(10): 180-184.
- [9] 袁竹连, 陈山, 韩忠, 等. 大孔树脂分离纯化糖厂混合汁浮渣多酚的初步研究[J]. 食品与发酵工业, 2007, 33(3): 68-71. DOI: 10.3321/j.issn:0253-990X.2007.03.018.
- [10] 刘新铭, 赵建国, 侯素霞. NKA-II 型大孔吸附树脂处理苯胺废水的研究[J]. 生态环境, 2006, 15(5): 909-913. DOI: 10.3969/j.issn.1674-5906.2006.05.004.
- [11] 钱庭宝, 刘维琳, 李金和. 吸附树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990.
- [12] GOUVEIA E R, DO NASCIMENTO R T, SOUTO-MAIOR A M, et al. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar[J]. Química nova, 2009, 32(6): 1500-1503. DOI: 10.1590/S0100-40422009000600026.
- [13] 耿啸天. 高选择性吸附树脂结构设计及在中药复方活性成分提取中的应用[D]. 天津: 南开大学, 2010.
- [14] 许会平. 树脂结构表征方法研究[D]. 无锡: 江南大学, 2008.

作者简介：

施丝兰 (1989-), 女, 硕士研究生, 主要从事吸附树脂的合成及其在水解液精制方面的应用研究。

陈新德 (1967-), 男, 正高级工程师, 博士生导师, 中科院广州能源研究所集成技术研发中心研究主任, 主要从事生物质能源利用方面的研究。