文章编号:1674-2869(2025)04-0370-06

乙醇-水混合溶剂半连续水解木质纤维素的研究

陈 琦,刘 强,覃远航*,王存文
武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程教育部重点实验室(武汉工程大学),新型反应器与绿色化学工艺湖北省重点实验室(武汉工程大学),湖北 武汉 430205

摘 要:以水为溶剂在超临界条件下水解木质纤维素制备可发酵糖的工艺因其环境友好、纤维素转化率高的优点近年来成为研究热点。但由于木质纤维素生物质结晶度高,超临界水解的温度、压力高,水解得到的还原糖在高温高压条件下容易降解,导致水解的还原糖收率普遍不高。在管式反应器中采用乙醇-水混合溶剂半连续水解杉木屑制备可发酵还原糖,对反应温度、压力、乙醇-水混合溶剂摩尔比进行了考察。发现乙醇的存在有利于降低反应条件,抑制还原糖的降解,但过高浓度的乙醇反而会降低还原糖的生成速率,产生负影响;温度的升高有利于加快反应速率,同时也加快了还原糖的降解速率。当290 ℃、15 MPa、乙醇-水混合溶剂摩尔比为1∶2的条件时,还原糖收率可达46.35%,比相同条件下在纯水中获得的水解还原糖收率高6%。

关键词:乙醇-水混合溶剂;杉木屑;还原糖;木质纤维素
中图分类号:TM911.4 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202304015

Semi-continuous hydrolysis of lignocellulose with ethanol-water mixed solvent

CHEN Qi, *LIU Qiang*, *QIN Yuanhang**, *WANG Cunwen*
School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology; Key Laboratory of Green Chemical Engineering Process of Ministry of Education (Wuhan Institute of Technology); Hubei key Laboratory of Novel Reactor and Green Chemical Technology (Wuhan Institute of Technology), Wuhan 430205, China

Abstract: Hydrolysis of lignocellulose in supercritical water to produce fermentable sugars has emerged as a prominent research focus in recent years, owing to its environmental benefits and high cellulose conversion efficiency. However, the inherent crystallinity of lignocellulosic biomass and the extreme temperature/pressure requirements of supercritical hydrolysis often lead to rapid degradation of reducing sugars under such conditions, resulting in suboptimal yields. This study employed a semi-continuous tubular reactor system to hydrolyze fir sawdust using an ethanol-water mixed solvent, systematically investigating the effects of temperature, pressure, and ethanol-to-water molar ratio. Results demonstrated that ethanol addition effectively moderates reaction severity and suppresses sugar degradation, though excessive ethanol concentrations adversely impedes sugar formation. Elevated temperatures accelerate both hydrolysis kinetics and sugar degradation rates. Optimal conditions (290 ℃, 15 MPa, ethanol-to-water molar ratio of 1∶2) lead to a yield of 46.35% for reducing sugar, representing a 6% improvement over pure water hydrolysis under identical conditions.

Keywords: ethanol-water solvent mixture; fir sawdust; reducing sugar; lignocellulose

收稿日期:2023-04-10
基金项目:国家自然科学基金(21306144)
作者简介:陈 琦,硕士研究生。Email:1065548490@qq.com
***通信作者**:覃远航,博士,教授。Email:qyhsir@qq.com
引文格式:陈琦,刘强,覃远航,等. 乙醇-水混合溶剂半连续水解木质纤维素的研究[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(4):370-375.

随着社会的发展，人类对能源的需求量越来越大，然而地球上的化石能源有限，而新能源中水能、核能、太阳能、风能的发展又有其局限性，因而开发更有发展前景的替代能源成为各国的研究热点。以木质纤维素为原料制备的生物质能源由于其来源广泛、可再生、环境友好等优点[1]，正成为各国政府大力发展的对象。

木质纤维素来源广泛，占地球植物生物量的80%[2-3]，若能将其高效地转化为燃料乙醇，可有效缓解人类面临的能源供给紧张问题[4]。木质纤维素制备生物乙醇的关键环节是将其水解转化成可发酵糖[5]。比较成熟的木质纤维素水解工艺是酸法，但其存在设备腐蚀严重，环境污染大，纤维素转化率低等问题，制约了其大规模的应用。以水为溶剂在超临界条件下水解木质纤维素制备可发酵糖的工艺因其环境友好、纤维素转化率高的优点，近年来成为研究热点。国外已有研究者采用超临界工艺水解木质纤维素[14-16]，但是由于木质纤维素结晶度高，超临界水解的温度、压力比较高，水解得到的还原糖在高温高压条件下容易降解，导致水解的还原糖收率普遍不高[12-14]。针对上述问题，本文提出在管式反应器中采用乙醇-水混合溶剂半连续水解木质纤维素制备可发酵还原糖。乙醇的加入一方面可抑制还原糖的二次分解，另一方面乙醇与水的协同水解作用可增强对非极性物质的溶解度，从而达到在较温和的反应条件下水解木质纤维素制备可发酵糖的目的。同时，半连续水解木质纤维素工艺通过减少可发酵糖在高温高压条件下的停留时间可降低其降解，从而提高其收率。

本文采用自制的垂直半连续管式反应器，利用乙醇-水混合溶剂对杉木屑进行水解，获得了优化的乙醇-水混合溶剂半连续水解杉木屑的工艺。

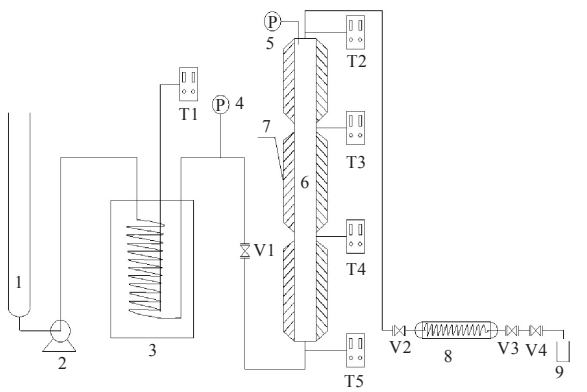
1　实验部分

1.1　主要试剂

结晶苯酚（分析纯，C_6H_6O，国药集团化学试剂有限公司）；酒石酸钾钠（分析纯，$NaKC_4H_4O_6\cdot 4H_2O$，国药集团化学试剂有限公司）；3,5-二硝基水杨酸（分析纯，$C_7H_4N_2O_7$，国药集团化学试剂有限公司）；氢氧化钠（分析纯，NaOH，上海麦克林生化科技有限公司）；亚硫酸氢钠（分析纯，$NaHSO_3$，国药集团化学试剂有限公司）；盐酸（分析纯，HCl，西陇科学股份有限公司）；硫酸（分析纯，H_2SO_4，国药集团化学试剂有限公司）；氨水（分析纯，NH_4OH，国药集团化学试剂有限公司）；葡萄糖（分析纯，$C_6H_{12}O_6$，上海麦克林生化科技有限公司）；无水乙醇（分析纯，C_2H_6O，国药集团化学试剂有限公司）；去离子水由高纯制水机（Master-SUV）制得。

1.2　半连续水解实验装置及流程

本文在间歇搅拌釜实验的基础上，自行设计了一套半连续化木质纤维素水解扩大实验装置[17]。本装置主要由反应系统和自动控制系统组成。整个装置的关键组成部分是长1.35 m、内径15 mm的00Cr17Ni14Mo不锈钢管式反应器，水解反应在该部分完成。最大设计加热温度为500 ℃，最高压力为40 MPa，反应器采用多段独立加热。实验装置工艺流程图如图1所示。



注：1. 醇水溶液储罐；2. 高压计量泵；3. 预热器；4、5压力表；6. 管式反应器（长135 cm，内径15 mm）；7. 管式电阻炉；8. 冷凝器；9. 取样瓶。（T为热电偶，V为高压阀门）。

图1　实验装置工艺流程图

Fig. 1　Process flow chart of the experimental device

1.3　实验方法

乙醇与去离子水按一定的摩尔比混合（2∶1、1∶1、1∶2），然后由高压泵打入锡浴加热装置中预热至一定温度，而后进入达到预定温度的管式反应器（已装入20 g杉木屑）中，同时打开冷凝水，调节系统压力至预定压力。待系统达到指定状态后从出液口取样，样品经离心后取上清液采用紫外分光光度计基于DNS法分析可还原糖的浓度[18-21]。

还原糖产率计算公式如下：

$$\text{还原糖产率}\ (\%) = \frac{0.9 \times \rho \times V \times N}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中：m为杉木屑中可转化成还原糖的组分质量，即纤维素和半纤维素的总质量，g；ρ为所测得的葡萄糖质量浓度，g/L；V为液体体积，L；N为稀释倍数。

2　结果与讨论

反应温度、压力、乙醇-水混合溶剂摩尔比和停留时间是影响还原糖收率的四个主要因素。由

于本实验装置很难将反应温度、压力和停留时间三者同时独立控制，因此在整个实验过程中进液流量为固定值。

2.1 可还原糖浓度随时间的分布

乙醇-水混合溶剂流量为(42~47) mL/min，在压力10 MPa，不同温度(270 、290 、320 ℃)，不同乙醇-水摩尔比(1∶2，1∶1，2∶1)的条件下，可还原糖质量浓度随时间的分布曲线如图2所示。

由图2可知，随着时间的延长，还原糖的收率出现先增后减再增再减的趋势，在图2中出现2个波峰值。这是因为在水解过程中存在以下的连串反应：纤维素+半纤维素→还原糖→副产物。副产物包括腐植酸、左旋糖酸和蚁酸、糠醛等。由于半纤维素与纤维素结构的差异，致使半纤维素比纤维素容易水解，半纤维素在180 ℃就开始水解，而纤维素水解则需要更高的温度。随着温度的升高，半纤维素首先水解，还原糖的浓度开始升高，此时还原糖的生成速率大于其降解速率，随着温度的继续升高，当还原糖的生成速率等于其降解速率时，出现第1个波峰值，而后还原糖的生成速率小于其降解速率，使还原糖浓度开始降低；当温度升高到一定值时，纤维素开始水解，还原糖浓度又开始上升，整个体系的水解速率大于还原糖的降解速率，直至相等时，出现第2个波峰值，随后还原糖的降解速率增加以及原料组分的减少，还原糖浓度开始下降，使得还原糖收率降低。

2.2 压力对还原糖收率的影响

由图3可知，在相同温度下，体系的压力对还原糖的收率存在一定的影响，还原糖的收率普遍在15 MPa的压力下最高。这是由于木质纤维素

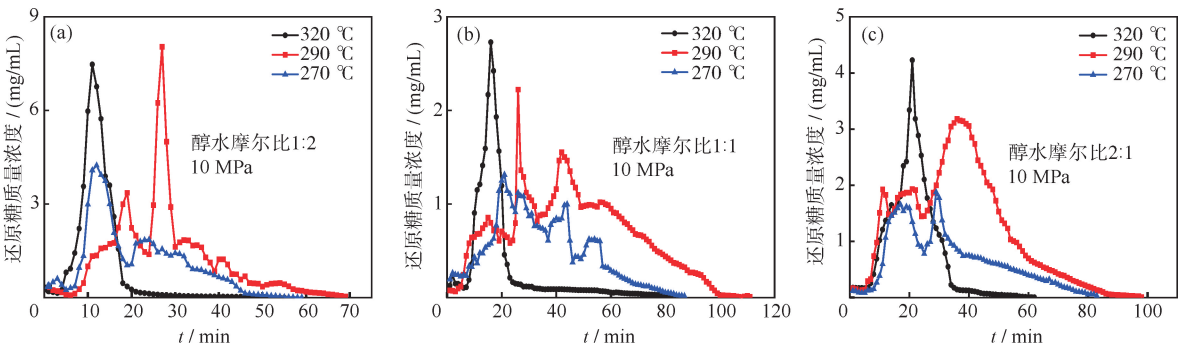


图2 还原糖质量浓度随时间分布图

Fig. 2 Distribution of reducing sugar mass concentration over time

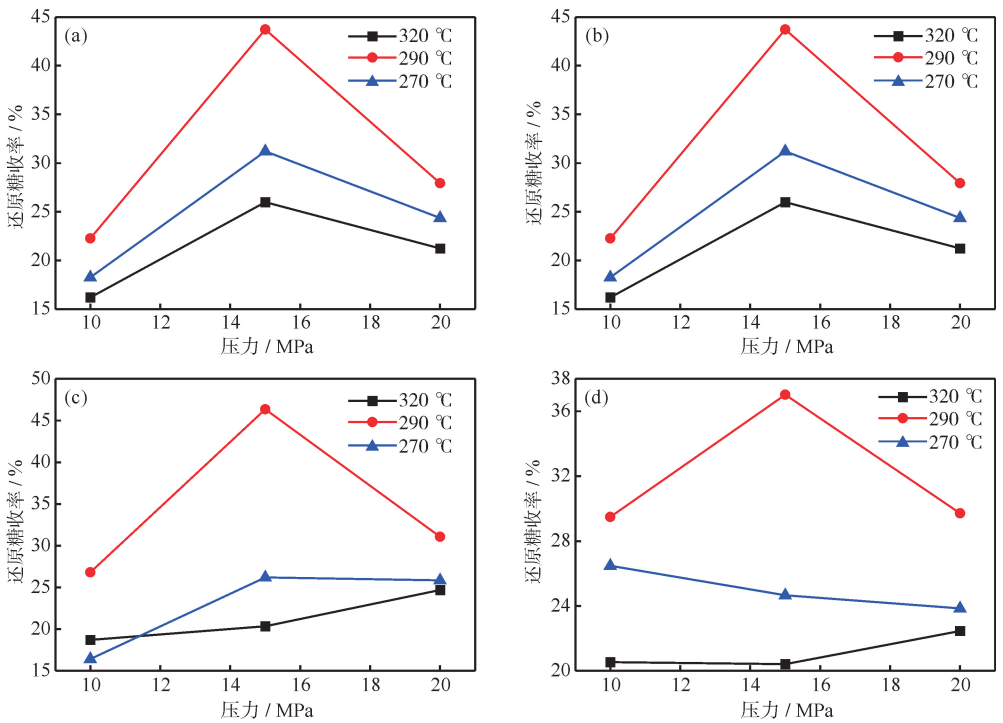


图3 不同温度下还原糖收率随压力的变化：(a)乙醇/水摩尔比=2∶1，(b) 乙醇/水摩尔比=1∶1，(c) 乙醇/水摩尔比=1∶2，(d) 乙醇/水摩尔比=1∶3

Fig. 3 Changes of reducing sugar yield with pressure under different temperatures

在混合溶剂中水解时，随着压力的升高，水密度的增大，有利于木质纤维素的水解，从而有利于还原糖的生成，但当压力上升至20 MPa时，水进一步被压缩，可能由于在此状态下水的H—O键受压缩，水分子之间相互结合成“笼”，将反应中间体嵌在笼中，升高压力使得水溶剂的溶剂“笼效应”增强，还原糖生成速率减小，从而降低还原糖收率，故压力取15 MPa为最佳。

2.3　温度对还原糖收率的影响

在最佳压力15 MPa下，不同温度对还原糖收率的影响曲线如图4所示。

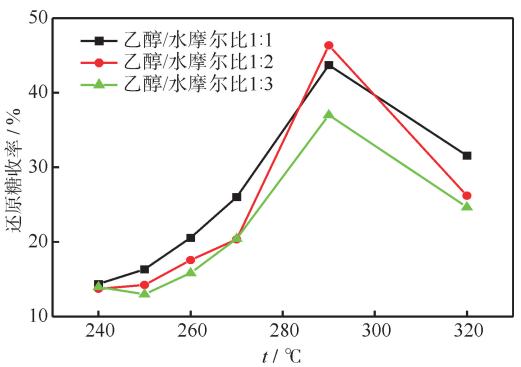


图4　还原糖收率随温度的变化

Fig. 4　Changes of reducing sugar yield with temperature

由图4可知，在同一乙醇水摩尔比条件下，温度对还原糖收率的影响较大。随着温度的升高，还原糖收率不断增加，在290 ℃时，还原糖收率达到最大值，而后出现降低的趋势。这是由于过高的温度导致还原糖降解速率增大，从而降低了还原糖的收率。故温度取290 ℃比较适宜。

2.4　乙醇-水混合溶剂摩尔比对还原糖收率的影响

在最佳压力15 MPa下，不同乙醇-水混合溶剂摩尔比对还原糖收率的影响如图5所示。

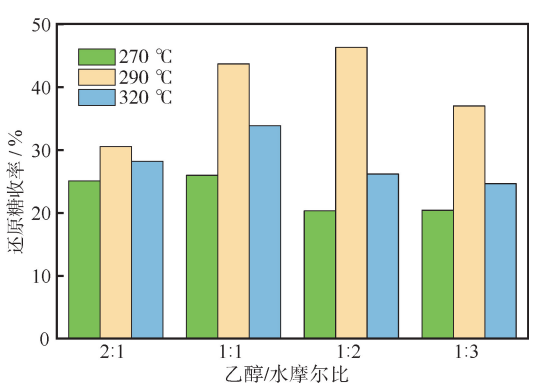


图5　不同温度下还原糖收率随乙醇/水摩尔比的变化

Fig. 5　Changes of reducing sugar yield with ethanol/water molar ratio under different temperatures

由图5可知，在270 ℃时，乙醇/水摩尔比对还原糖收率影响较小，290 ℃时，其对还原糖收率影响明显增大，而320 ℃时，增大趋势又减弱。这是由于在低温270 ℃下，还原糖收率的高低主要取决于木质纤维素的水解速率，因而乙醇水摩尔比对还原糖收率的影响不大；在高温320 ℃下，还原糖收率的高低主要取决于生成还原糖的降解速率，而乙醇在此条件下与还原糖的协同作用及对还原糖的保护性能大大下降[22]，故醇水摩尔比对其影响降低。在290 ℃，乙醇/水摩尔比为1∶2时，还原糖的生成速率与降解速率平衡到一个最佳状态，其收率达到最大值，即46.35%，因此认为290 ℃，乙醇水摩尔比1∶2为最优解条件。

2.5　纯水与乙醇-水混合溶剂对还原糖收率影响的比较

在温度290 ℃，压力15 MPa的条件下，分别用纯水和乙醇水摩尔比1∶2的混合溶剂作为水解溶剂，结果如图6所示。

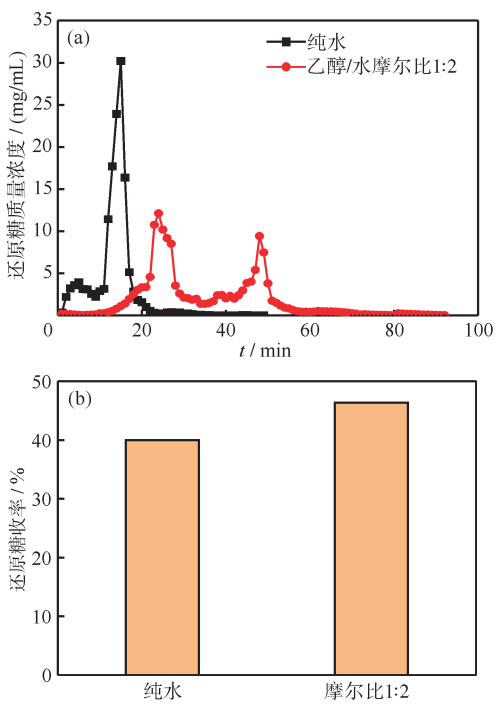


图6　(a)不同溶剂中还原糖质量浓度随时间分布图，(b)不同溶剂中还原糖收率的比较

Fig. 6　(a) Distribution of reducing sugar concentration over time in different solvents, (b) comparison of reducing sugar yield in different solvents

由图6(a)可知，在水解的过程中，用纯水作为溶剂的还原糖浓度所达到的最大值远远高于用乙醇-水混合溶剂的还原糖浓度所达到的最大值。前者能在很快的时间内升到最大值，但又在极短的时间内明显的开始大幅下降，表现出猛增猛减的趋势；而后者是比较平缓的升到最大值，下降趋

势也比较缓慢，但是前者的还原糖总量却小于后者的还原糖总量[图6(b)]。这是由于以纯水作为溶剂时，单位体积内水的含量高于乙醇-水混合溶剂中水的含量，还原糖的生成速率比较高，故还原糖浓度上升得比较快，但随着温度的升高，还原糖的降解速率也迅速增大，同时由于物料组分的减少，导致其浓度迅猛下降；而以乙醇-水混合液作为溶剂时，虽然单位时间内还原糖的生成速率不及前者，但总量是高于前者的，且还原糖浓度平缓下降的趋势表明乙醇在还原糖降解的过程中起到了一定的抑制作用。

2.6 水解工艺的条件优化

由于体系压力、反应温度、乙醇-水混合溶剂摩尔比对还原糖收率都有明显的影响，故在前期单因素实验的基础上，利用$L_9(3^3)$正交试验进行优化。以体系压力、反应温度、乙醇-水混合溶剂摩尔比为正交试验的因素，如表1所示。

表1 正交试验因素水平范围

Table 1 Level range of in factororthogonal experiment

因素水平	乙醇/水摩尔比	压力 / MPa	温度 / ℃
1	1∶1	10	320
2	1∶2	15	290
3	1∶3	20	270

按以上因素水平进行正交，正交结果如表2所示。

根据表2中三因素三水平的正交试验结果数据分析，各因素对还原糖收率的影响次序为：反应温度>乙醇-水摩尔比>体系压力，因此水解工艺对温度最为敏感，且本实验的最合适的工艺条件为：反应温度290 °C，乙醇-水混合溶剂摩尔比1∶2，体系压力15 MPa，此时还原糖收率为46.35%。

2.7 水解工艺条件的理论分析

超临界流体的物理性质介于气体和液体之间，不仅具有与气体相当的扩散系数和较低的黏度，而且具有与液体相近的密度和对物质良好的溶解能力[23-24]。为进一步分析乙醇与水溶剂性质，对其进行了回归计算及模拟，根据以上实验结果得出的最适水解工艺条件，即反应温度290 °C，乙醇-水混合溶剂摩尔比1∶2，体系压力15 MPa，从表3中可以得知以下分析结论：

乙醇-水混合溶剂摩尔比1∶2，混合溶剂的临界温度约为290 °C，临界压力约为10 MPa，体系实际压力(15 MPa)大于理论临界压力(10 MPa)，这表明在最适工艺条件下，混合溶剂已达到超(亚)临界状态，此状态下其溶剂化能力和密度接近于

表2 正交试验结果表

Table 2 Result of orthogonal experiment

因素水平	乙醇/水摩尔比	压力	温度	还原糖收率 / %
1	1	1	1	18.20
2	2	2	2	46.35
3	3	3	3	22.46
4	1	2	3	25.99
5	2	3	1	25.85
6	3	1	2	26.49
7	1	3	2	27.92
8	2	1	3	18.71
9	3	2	1	14.66
K_1	72.11	63.40	58.71	
K_2	90.88	87.00	100.76	
K_3	63.61	76.23	67.16	
k_1	24.04	21.13	19.57	
k_2	30.29	29.00	33.57	
k_3	21.2	25.41	22.39	
R(极差)	9.09	7.87	14.00	

表3 乙醇-水二元混合物的t_c、p_c回归计算与模拟结果

Table 3 The results of t_c and p_c (ethanol-water) by regression and stimulation

乙醇摩尔分率	t_c / ℃		p_c / MPa	
	回归值	模拟值	回归值	模拟值
0.00	374.0	373.0	22.1	21.8
0.10	333.1	332.5	15.9	15.7
0.13	326.0	325.2	15.1	14.8
0.22	307.9	307.0	12.9	12.6
0.35	289.1	288.0	10.7	10.5
0.60	264.4	261.5	8.6	7.9
0.88	243.2	241.4	6.2	6.0

注：t_c为临界温度；p_c为临界压力。

流体，而扩散系数又接近气体，具有良好的传质性、可压缩性及溶解性。在临界点附近，其具有很好的可压缩性，适当地增加压力，可使其密度接近于一般液体的密度，从而增强溶解其他物质的性能，实验最佳压力15 MPa表现出这一特点。另据相关报道，在超(亚)临界条件下，乙醇能够溶解大分子量的物质，且对纤维素的液化速率也较快[25]，乙醇和水在水解过程中起到一定的协同作用，可提高纤维素的水解产率。综上所述，实验所得的最适工艺条件符合理论分析。

3 结 论

本文以杉木屑为原料，通过自制的半连续实验装置采用乙醇-水混合溶剂对其进行水解。通过对不同反应温度(240~320 ℃)、反应压力(10、

15、20 MPa）、乙醇-水混合溶剂摩尔比（2∶1、1∶1、1∶2）进行考察，发现在水解的过程中，还原糖浓度随时间的分布图中出现双峰现象，最优水解工艺条件为：反应温度290 ℃，乙醇-水混合溶剂摩尔比1∶2，体系压力15 MPa，在该条件下还原糖收率达到46.35%，并从理论上分析了工艺条件的合理性。

参考文献

[1] 蔡世欣，李敏，侯余勇，等. 芦苇秸秆混合发酵制备乙醇的工艺优化[J]. 化学与生物工程，2021，38(2)：26-31，35.

[2] 杨静，郭莘，韩江华，等. 燃料乙醇来源鉴定方法研究进展[J]. 石油学报(石油加工)，2023，39(3)：713-726.

[3] 张政，徐奥，张晓玉，等. 阳离子型木质素基水凝胶对甲基橙的吸附研究[J]. 化学与生物工程，2022，39(12)：27-35，41.

[4] 孙运朋. 基于生物质材料的滨海盐碱土壤障碍消减与肥力质量提升研究[D]. 北京：中国科学院大学，2020.

[5] 何北海，林鹿，孙润仓，等. 木质纤维素化学水解产生可发酵糖研究[J]. 化学进展，2007，19(增刊2)：1141-1146.

[6] ANTAL M J Jr，VARHEGYI G. Cellulose pyrolysis kinetics：the current state of knowledge [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research，1995，34(3)：703-717.

[7] MINOWA T，FANG Z. Hydrogen production from cellulose in hot compressed water using reduced nickel catalyst：product distribution at different reaction temperatures [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan，1998，31(3)：488-491.

[8] ZHU S D，WU Y X，YU Z N，et al. Comparison of three microwave/chemical pretreatment processes for enzymatic hydrolysis of rice straw [J]. Biosystems Engineering，2006，93(3)：279-283.

[9] ZHENG Y Z，LIN H M，TSAO G T. Pretreatment for cellulose hydrolysis by carbon dioxide explosion [J]. Biotechnology Progress，1998，14(6)：890-896.

[10] 李云. 醇水混合溶剂对木质纤维素超低酸水解的影响及其水解动力学研究[D]. 武汉：武汉工程大学，2013.

[11] CADOCHE L，LÓPEZ G D. Assessment of size reduction as a preliminary step in the production of ethanol from lignocellulosic wastes [J]. Biological Wastes，1989，30(2)：153-157.

[12] STUART E D，LATIMER V M. Treatment method for fibrous lignocellulosic biomass using fixed stator device having nozzle tool with opposing coaxial toothed rings to make the biomass more susceptible to hydrolysis：US5498766[P]. 1996-03-12.

[13] LEE J. Biological conversion of lignocellulosic biomass to ethanol [J]. Journal of Biotechnology，1997，56(1)：1-24.

[14] 王刚. 离子液体预处理木质纤维素的水解研究[D]. 上海：华东理工大学，2015.

[15] 庄新姝. 生物质超低酸水解制取燃料乙醇的研究[D]. 杭州：浙江大学，2005.

[16] 翁辰，黄慧琴，侯进菊，等. 不同预处理方式对凤眼莲水解产还原糖的影响[J]. 环境科学与技术，2017，40(4)：152-157.

[17] 汪铁林，王存文，赵安民，等. 超临界连续化制备生物柴油单管扩大试验[J]. 现代化工，2008，28(12)：71-73，75.

[18] 任靓，王存文，王为国，等. 超临界水非催化稻草秸秆一步法制备还原糖的研究[J]. 生物质化学工程，2008，42(4)：31-34.

[19] MOHAMADJAFARI S，RASTEGARZADEH S. A sensing colorimetric method based on in situ formation of gold nanoparticles after dispersive liquid-liquid microextraction for determination of zineb [J]. Microchemical Journal，2017，132：154-160.

[20] KHERADPISHEH Z，MIRZAEI M，MAHVI A H，et al. Impact of drinking water fluoride on human thyroid hormones：a case-control study [J]. Scientific Reports，2018，8：2674.

[21] 覃万朗，周俊锋，王为国，等. 玉米秸秆的预处理及以其产品饲养黑水虻的研究[J]. 武汉工程大学学报，2021，43(4)：355-361，390.

[22] 李雁博，王存文，王为国，等. 葡萄糖在超/亚临界醇-水二元混合溶剂中的稳定性研究[J]. 生物质化学工程，2010，44(1)：14-18.

[23] 续京. 超临界水与环境保护[J]. 化工装备技术，2006，27(4)：63-66.

[24] 孟令辉，白永平，冯立群，等. 超临界方法在塑料分解回收中的应用研究[J]. 中国塑料，1999，13(9)：76-82.

[25] TEKIN K，KARAGÖZ S，BEKTAŞ S. Hydrothermal liquefaction of beech wood using a natural calcium borate mineral [J]. The Journal of Supercritical Fluids，2012，72：134-139.

本文编辑：张　瑞