

# 浓盐酸水解生物质的实验研究

杨富鑫<sup>1</sup> 陈强<sup>2</sup> 王晓坡<sup>1</sup> 谭厚章<sup>1</sup>

(1. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049;  
2. 航天低温推进剂技术国家重点实验室, 北京 100028)

**摘要** 利用非粮作物制备生物燃料的研究方兴未艾。本文在实验条件下, 制备浓盐酸, 采用两步法对生物质进行水解实验研究。在盐酸浓度为 43.4%、反应温度为 20°C、时间为 24 h 时, 纤维素水解为糖类的转化率为 95.5%, 并且产生副产物较少。

**关键词** 生物质; 浓盐酸; 水解

**中图分类号:** TK123 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2020)03-0539-04

## Experimental Study on the Hydrolysis of Biomass by Concentrated Hydrochloric Acid

YANG Fu-Xin<sup>1</sup> CHEN Qiang<sup>2</sup> WANG Xiao-Po<sup>1</sup> TAN Hou-zhang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;  
2. State Key Laboratory of Technology in Space Cryogenic Propellants, Beijing 100028, China)

**Abstract** lignocellulosic biomass for making biofuel has attracted increasing attention. In this work, the concentrated hydrochloric acid was prepared in the laboratory. A two-step process was performed for hydrolyzing the biomass. 95.5% of cellulose was converted to sugars using 43.4% hydrochloric acid at 20°C for 24 hours, and the small concentrations of byproducts in the liquid were detected.

**Key words** biomass; concentrated hydrochloric acid; hydrolysis

## 0 引言

目前, 制备生物燃料乙醇的应用研究方兴未艾。在生物燃料制备过程中, 如何高效的将纤维素和半纤维素水解为可发酵的糖类, 仍是当前研究的热点和难点之一。稀酸在温和条件下可以将半纤维素水解为木糖; 在较为苛刻的条件下, 可以将纤维素水解为葡萄糖, 但其效率较低。浓酸, 如 40%~46% (w/w) 的盐酸, 具有高效水解纤维素的能力。

Bergius-Rheinau 木糖化工艺最早起源于 Willstatter 的发现, 即木质中的纤维素易被高浓度的盐酸在低温下水解成葡萄糖。在二十世纪 20 年代, Friedrich Bergius 在德国 Rheinau 试验装置基础上成功开发出一个新的糖化工艺流程; 该工艺于 1935 年至 1948 年, 在德国被广泛使用, 其盐酸浓度为 41%<sup>[1]</sup>。然而, 由于战争原因, 其产品受到政府的价格保护, 与其他的木质糖化流程相比, 具有一定的竞争力; 在战争结束后, 则不再具有竞争力而被关闭。其后在俄罗斯, 使用该技术的工厂仍运行了 20 年; 在上世纪 80 年代, 美国陶氏化学公司

建造了一个试验工厂。但是由于不能有效的回收盐酸, 从而导致了该过程不再具有经济竞争力, 工厂被关闭。

浓盐酸水解过程作为最有效且工业成熟的技术, 可将所有纤维素废弃物, 如木材、城市污水处理后的固体残渣、甘蔗渣和草等转化成可发酵为乙醇或其他生物燃料的糖类, 以及各种化学和生物产品。盐酸比硫酸更容易渗透至木材结构中, 并使得纤维素更易于水解; 同时, 盐酸是一种挥发性的化合物, 这有助于酸的回收利用。

由于能源日益严峻, 利用浓酸技术生产生物燃料的工艺流程重新引起各国的重视<sup>[1]</sup>。美国公司 Virdia 使用有机溶剂将浓盐酸回收利用, 使得 Bergius-Rheinau 工艺更具经济竞争力, 生产得到可发酵的糖类和其他产品: 碎木屑先经过蒸汽膨胀预处理, 然后在 10~15°C, 使用 42% 的盐酸水解经预处理的碎木屑; 由此得到水解副产物 (如糖醛) 最少的糖类溶液; 同时, 分离得到纯度较高的木质素<sup>[2]</sup>。

**收稿日期:** 2019-01-18; **修订日期:** 2020-02-24

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (No.51606147)

**作者简介:** 杨富鑫 (1985-), 男, 副教授, 主要从事热力学、生物质能的利用等研究。

**通信作者:** 谭厚章, 教授, 博士生导师, E-mail: tanhz@xjtu.edu.cn.

理论上可用糖的转化率为 98%，这些糖类以单糖和寡糖形式溶在水解液中。

因而，深入研究浓盐酸水解生物质，并分析反应条件对水解结果的影响，对生物燃料的发展和制备具有重要的意义。

## 1 实 验

### 1.1 生物质原料

本实验生物质用粉碎机和 4 mm 的筛子将生物质制备为 4 mm 大小的微粒，并存放于干燥密闭容器以备用，经分析其组分(质量分数)为：纤维素 43.1%±0.2%、半纤维素 23.6%±0.2%、木质素 26.3%±0.5%、灰 3.0%±0.5%、可溶物质 4.0%±0.3%。

### 1.2 实验试剂

盐酸(37.5%)、氯化钙和氢氧化钠(>97%)购于 Sigma-Aldrich (MO, USA)。所有的试剂都未经进一步的处理或者纯化而直接使用。

### 1.3 实验仪器

实验过程中使用的主要仪器，如表 1。

表 1 主要实验仪器列表

Table 1 The apparatus used in this work

名称	备注
分析天平	范围: 0~6.1 kg, 不确定度: ±0.1 g
磁力搅拌器	加热范围: 0~310°C, 不确定度: ±1°C
pH 计	范围: 0~14, 不确定度: ±0.01
移液器	范围: 100~1000 μL
振荡器	范围: 300~3200 r/min, 轨道: 4.9 mm
Shimadzu HPLC	柱子: Aminex HPX 87H (300×7.8 mm)

### 1.4 实验方法

商用的盐酸浓度一般为 37%~38%，在本次实验中，需要盐酸浓度为 38%~46%，将在实验室中制备。依据盐酸气体在水中溶解度与温度的关系，如表 2<sup>[3]</sup>，将盐酸溶液(质量浓度，37%)滴入干燥的氯化钙中，由于氯化钙的吸水性，使得溶液中的盐酸气体溢出；然后，将溢出的盐酸气体导入盐酸溶液(质量浓度，37%)，控制溶液温度，达到平衡后，盐酸溶液浓度应为对应状态下饱和浓度；同时，提取溶液，滴定以确定盐酸浓度。

以固液比为 1:10 的比例，称取干燥的生物质放入装有浓盐酸的玻璃反应釜。反应釜内设有磁力加热搅拌器，可以在反应过程中对生物质等进行搅拌，使得反应更加均匀；将反应釜放入水浴中，并控制温度。经过一定时间反应后，提取样品；用氢氧化钠将反应物中和至 pH 为 6~7；然后，用玻璃纤维滤纸将反应物固液分离，回收的液体冷藏，用于分析。

采用 Shimadzu HPLC 分析水解液中的单糖及

副产物。由于浓盐酸能将大部分的纤维素和半纤维素水解为糖类，因此不再对水解后的固体残渣组分进行分析<sup>[4]</sup>。

表 2 盐酸浓度与温度的关系

Table 2 The relationship between the temperature and the concentration of hydrochloric acid

温度/°C	气相盐酸浓度/%						
	5	10	20	30	50	70	90
							液相盐酸浓度/%
-10	-	-	-	-	-	-	47.3
0	-	-	-	-	-	-	45.2
5	33.8	36.1	38.6	40.0	41.9	43.2	44.1
10	33.2	35.5	38.0	39.4	41.3	42.5	43.4
15	32.6	34.9	37.3	38.7	40.6	41.8	42.7
20	32.0	34.2	36.6	38.0	39.9	41.1	42.0
25	31.3	33.6	35.9	37.4	39.2	40.4	41.3
30	30.4	32.9	35.2	36.5	38.4	39.6	40.6
40	29.2	31.6	33.8	36.1	37.0	38.1	39.0
50	28.0	30.0	28.2	33.6	35.4	36.5	37.4

## 2 结果与讨论

水解纤维素和半纤维素的反应条件各不一样，因此，实际应用过程中应采用两步法对生物质进行水解。第一步，在常温下(20°C)，使用浓度较低的盐酸(30%~36%)对生物质进行处理，主要将半纤维素水解为可发酵糖类，分析副产物的产生情况；第二步，在常温下(20°C)，使用浓度较高的盐酸(38%~46%)对生物质进行处理，主要将纤维素水解为可发酵糖类。

表 3 和表 4 列出了利用盐酸水解生物质后水解液中各组分的浓度及各组分的理论回收率。

理论回收率，在本文是指忽略了糖类的沾附及损失，考虑糖类降解后并假设所有的糖类都溶解于水解液中，可实现的最大回收率，即回收率等于糖在回收水解液中的当量浓度与纤维素(半纤维素)在未处理样品中的量/反应加入溶液量的比值。反应时间为 24 h，当盐酸浓度为 36% 时，其半纤维素回收率 78.7%；而酸浓度为 30% 时，为 83.1%。反应时间为 10 h，当盐酸浓度为 30% 时，其半纤维素回收率 18.5%；酸浓度为 32% 时，为 80.4%；酸浓度为 34% 时，为 79.3%。当盐酸浓度为 34% 和 36% 时，有少量的副产物糠醛产生，浓度为 0.2~0.3 mg·mL<sup>-1</sup>；但是，在整个研究的盐酸浓度范围内，副产物乙酸生成较多，这不利于后续的发酵反应。当盐酸浓度为 30%~34%，反应时间为 24 h 时，其半纤维素总的理论回收率变化不大，这表明在此条件下增加盐酸浓

度,并不有效提高半纤维素的水解率。反应时间为 10 h 时,浓度超过 32%,回收率增长不明显。因此,在第一步处理中,优先采用盐酸浓度 32% 的条件进行处理生物质,但是在此过程中,产生较多的乙酸,需进一步对其进行优化,或者添加催化剂抑制其的产生。

表 5、6 为在盐酸浓度为 38%~46% 时水解生物质的结果。

表 5 示出了在盐酸浓度为 38%~46% 时,浓盐酸处理生物质水解液中各组分的浓度;表 6 给出了水解液中各组分的理论回收率。值得注意的是,这里使用的生物质未经过处理。由于水解液中,可能存在不

同量的寡糖,采用 HPLC 进行分析时,难以准确测量纤维七糖、木三糖及以上的寡糖,因此,在实验中采用 4% 的硫酸将寡糖降解为单糖再采用 Shimadzu HPLC 测量,其结果如表 7、8。

当盐酸浓度为 41.5%,反应时间为 10 h 时,忽略木寡糖的影响(含量较少,不超过 5%),半纤维素转化率为 94.9%,其中 81.1% 水解为可发酵糖类。

因此,可推测,为了更有效地水解利用半纤维素,在浓度较低的盐酸(30%~36%,如 30%)时,应适当增加反应时间;当浓度较高时(38%~46%,如 41.5%),可以适当减少反应时间。

表 3 20°C, 盐酸水解生物质结果

Table 3 The hydrolysis result using hydrochloric acid at 20°C

盐酸/%	时间/h	水解液中各组分浓度/mg·mL <sup>-1</sup>								
		纤维二糖	葡萄糖	木糖	阿拉伯糖	甲酸	乙酸	乙酰丙酸	甲基糠醛	糠醛
30	10	0.0	0.1	5.0	0.4	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0
30	24	2.0	1.2	22.7	1.8	0.0	4.1	0.0	0.0	0.0
32	10	0.1	0.5	22.1	1.7	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0
32	24	2.3	1.8	22.6	1.9	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0
34	10	0.1	0.1	21.8	1.6	0.0	4.0	0.0	0.0	0.0
34	24	0.4	1.2	22.3	1.8	0.0	4.0	0.0	0.0	0.2
36	10	0.2	0.9	22.0	1.9	0.0	3.9	0.0	0.0	0.0
36	24	0.4	2.4	21.0	1.7	0.0	3.9	0.0	0.0	0.3

表 4 20°C, 盐酸水解后各组分理论回收率

Table 4 Theoretical recovery of products using hydrochloric acid at 20°C

盐酸/%	时间/h	理论回收率/%							
		葡萄糖	木糖	阿拉伯糖	甲酸	乙酸	乙酰丙酸	甲基糠醛	糠醛
30	10	0.2	14.8	1.1	0.0	2.6	0.0	0.0	0.0
30	24	2.0	67.7	5.4	0.0	9.9	0.0	0.0	0.0
32	10	0.9	65.9	5.0	0.0	9.6	0.0	0.0	0.0
32	24	3.0	67.5	5.6	0.0	9.7	0.0	0.0	0.0
34	10	0.2	64.9	4.8	0.0	9.5	0.0	0.0	0.0
34	24	2.0	66.5	5.2	0.0	9.7	0.0	0.0	0.8
36	10	1.5	65.7	5.6	0.0	9.4	0.0	0.0	0.0
36	24	4.0	62.6	5.2	0.0	9.4	0.0	0.0	1.6

表 5 20°C, 浓盐酸水解生物质结果

Table 5 The hydrolysis result using concentrated hydrochloric acid at 20°C

盐酸/%	时间/h	水解液中各组分浓度/mg·mL <sup>-1</sup>								
		纤维二糖	葡萄糖	木糖	阿拉伯糖	甲酸	乙酸	乙酰丙酸	甲基糠醛	糠醛
38.6	10	0.8	2.2	18.4	1.0	0.0	3.6	0.0	0.0	0.5
38.6	24	0.6	10.6	17.0	1.3	0.0	4.0	0.0	0.0	1.5
41.5	10	1.6	3.3	20.7	1.0	0.0	4.1	0.0	0.0	0.3
41.5	24	2.6	20.8	17.7	1.2	0.0	4.0	0.0	0.1	1.0
42.1	24	10.5	47.1	20.0	1.9	0.3	5.9	0.1	0.1	1.5
43.4	4	7.7	7.5	18.0	1.3	0.0	3.3	0.0	0.0	0.0
43.4	8	9.6	17.1	17.4	1.4	0.0	3.4	0.0	0.0	0.3
43.4	16	9.5	30.2	15.3	1.4	0.0	3.3	0.0	0.0	0.6
43.4	24	10.4	37.0	16.7	1.6	0.0	3.8	0.0	0.0	0.0
44.9	24	9.7	36.2	15.4	1.6	0.1	3.7	0.0	0.0	1.1
46.0	24	9.0	19.6	15.1	1.3	0.0	2.8	0.0	0.0	0.0

表 6 浓盐酸水解后各组分理论回收率

Table 6 Theoretical recovery of products using concentrated hydrochloric acid at 20°C

盐酸/%	时间/h	理论回收率/%								
		纤维二糖	葡萄糖	木糖	阿拉伯糖	甲酸	乙酸	乙酰丙酸	甲基糠醛	糠醛
38.6	10	1.7	4.6	68.5	3.9	0.0	10.8	0.0	0.0	2.7
38.6	24	1.3	22.2	63.5	4.9	0.0	12.2	0.0	0.0	8.8
41.5	10	3.5	6.8	77.2	3.9	0.0	12.3	0.0	0.0	1.6
41.5	24	5.7	43.4	66.1	4.4	0.0	12.1	0.0	0.2	5.8
42.1	24	17.1	72.9	55.4	5.1	2.1	13.2	0.2	0.3	6.3
43.4	4	14.7	13.7	58.7	4.2	0.0	8.8	0.0	0.0	0.0
43.4	8	18.4	31.2	56.7	4.4	0.0	9.0	0.0	0.0	1.4
43.4	16	18.3	55.0	49.7	4.5	0.0	8.8	0.0	0.0	3.2
43.4	24	20.0	67.4	54.3	5.2	0.0	10.1	0.0	0.0	0.0
44.9	24	18.3	65.2	49.3	5.1	1.0	9.6	0.0	0.0	5.3
46.0	24	19.1	39.6	54.4	4.6	0.0	8.4	0.0	0.0	0.0

表 7 利用 4% 硫酸处理寡糖结果

Table 7 The hydrolysis of polymeric sugars using 4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

盐酸/%	时间/h	4% 硫酸处理水解液后各组分浓度/mg·mL <sup>-1</sup>								
		纤维二糖	葡萄糖	木糖	阿拉伯糖	甲酸	乙酸	乙酰丙酸	甲基糠醛	糠醛
43.4	24	0.0	47.3	16.1	1.4	0.6	3.9	1.3	0.4	2.7
44.9	24	0.0	41.7	13.7	1.3	0.5	3.5	1.0	0.3	2.4
46.0	24	0.0	36.3	13.7	1.1	0.2	2.9	0.7	0.3	1.8

表 8 利用 4% 硫酸处理寡糖, 各组分理论回收率

Table 8 Theoretical recovery of products hydrolyzed by 4% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

盐酸/%	时间/h	理论回收率/%								
		纤维二糖	葡萄糖	木糖	阿拉伯糖	甲酸	乙酸	乙酰丙酸	甲基糠醛	糠醛
43.4	24	0.0	86	52	4.6	4.6	10.5	3.5	1.0	13.7
44.9	24	0.0	75	44	4.1	3.8	9.1	2.7	0.9	11.8
46.0	24	0.0	73	49	3.8	1.9	8.6	2.0	0.8	10.1

浓盐酸可以高效的水解生物质, 这是因为, 当盐酸浓度为 40%~42% 时, 会形成特殊的水合物, 如 HCl·2H<sub>2</sub>O、HCl·3H<sub>2</sub>O 和 HCl·4H<sub>2</sub>O。据推测, 这些水合物可以穿透纤维素的结晶结构并将其降解。当盐酸浓度低于 40%~42% 时, 这些水合物的独特性将不存在, 其水解能力急剧下降。当盐酸浓度为 43.4%, 反应时间 24 h, 生物质的纤维素转化率为 95.5%, 并且在水解过程, 没检测到如甲酸、乙酰丙酸和甲基糠醛等的产生, 处理结果理想; 当盐酸浓度为 42.1%, 纤维素转化率为 92.7% (忽略寡糖的影响), 但是检测到少量的甲酸、乙酰丙酸和甲基糠醛。当盐酸浓度进一步增加至 44.9% 和 46.0%, 纤维素的转化率并没有提高, 反而明显降低, 其反应机理及原因仍有待进一步深入的研究。

### 3 结 论

在实验室条件下, 制备了 38%~46% 的浓盐酸, 并利用浓盐酸对生物质进行了处理, 其结果理想。在

盐酸浓度为 43.4%, 反应温度为 20°C, 时间为 24 h 时, 纤维素水解为葡萄糖的转化率为 95.5%, 并且在水解溶液中, 发现如甲酸、乙酰丙酸和甲基糠醛的副产物较少。

### 参 考 文 献

- [1] Stoker M T, Kando J K, Terje H, et al. Saccharification of Lignocellulosic Biomass for Biofuel and Biorefinery Applications—a Renaissance for the Concentrated Acid Hydrolysis? [J]. Energy Procedia, 2012, 20: 50–58
- [2] Jesus J V, Mario A R, Ramon R M, et al. Fermentable Sugars From Lupinus Rotundiflorus Biomass by Concentrated Hydrochloric Acid Hydrolysis [J]. Bioresources, 2011, 6(1): 344–355
- [3] Japan Soda Industry Association. Safe Handling of Hydrochloric Acid [R/OL]. [2019-01-18]. [http://www.jsiagrjp/data/handling\\_02epdf](http://www.jsiagrjp/data/handling_02epdf)
- [4] YANG Fuxin, Afzal W, CHENG Kun, et al. Nitric-acid Hydrolysis of Miscanthus Giganteus to Sugars Fermented to Bioethanol [J]. Biotechnology and Bioprocess Engineering, 2015, 20(2): 304–314