



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108455754 B

(45) 授权公告日 2022.01.07

(21) 申请号 201810156474.3

C02F 101/34 (2006.01)

(22) 申请日 2018.02.24

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 101283143 A, 2008.10.08

申请公布号 CN 108455754 A

CN 101871020 A, 2010.10.27

CN 106574053 A, 2017.04.19

(43) 申请公布日 2018.08.28

WO 2013142352 A1, 2013.09.26

(73) 专利权人 北京林业大学

JP 4764527 B1, 2011.09.07

地址 100083 北京市海淀区清华东路35号

CN 106167507 A, 2016.11.30

(72) 发明人 曹学飞 陈雪 孙少妮 袁同琦

CN 102864668 A, 2013.01.09

孙润仓

CN 103154097 A, 2013.06.12

(74) 专利代理机构 北京睿智保诚专利代理事务所(普通合伙) 11732

马晓娟. 竹材预水解碳水化合物溶出规律及其降解机制研究.《中国博士学位论文全文数据库 农业科技辑》.2015,

代理人 周新楣

审查员 刘诗梦

(51) Int. Cl.

C02F 9/04 (2006.01)

C02F 103/28 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种水热酸解用于处理植物原料预水解液的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种水热酸解用于处理植物原料预水解液的方法。包括以下步骤：(1)酸化：向植物原料预水解液中加入酸性溶液，使废液酸化；(2)水热酸解：将步骤(1)得到的植物原料预水解液调整至水热反应温度，使预水解液发生水热酸解反应；(3)产物分离：将步骤(2)得到的混合物进行固液分离。本发明通过水热酸解的方法使植物原料预水解液中木质素缩合成大分子，迅速发生沉淀，而半纤维素则在水热酸解过程中发生水解，转变成单糖。植物原料预水解液水热酸解后，木质素可迅速沉淀，木质素脱除率和过滤速率明显提升，且反应后半纤维素水解生成单糖，易于分离纯化得到单糖产品。

1. 一种水热酸解用于处理植物原料预水解液的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 酸化:向植物原料预水解液中加入酸性溶液,使预水解液酸化;

(2) 水热酸解:将步骤(1)得到的预水解液调整至水热反应温度,使预水解液发生水热酸解反应;

(3) 产物分离:将步骤(2)得到的混合物进行固液分离;

所述步骤(1)中所述的酸性溶液包括无机酸溶液和有机酸溶液,其中无机酸溶液包括硫酸、盐酸、磷酸、硝酸溶液,有机酸溶液包括甲酸、乙酸溶液,以不含水的溶液计的酸性溶液加入量为制浆废液质量分数的0.1%~10%;

所述步骤(2)中所述的水热反应温度为100~130摄氏度,反应时间为0~12小时。

2. 根据权利要求1所述的一种水热酸解用于处理植物原料预水解液的方法,其特征在于,所述的植物原料包括木材和禾本科植物原料。

3. 根据权利要求1所述的一种水热酸解用于处理植物原料预水解液的方法,其特征在于,步骤(3)中所述的固液分离包括沉淀、过滤、膜分离固液分离手段中的任意一种。

一种水热酸解用于处理植物原料预水解液的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水热酸解用于处理植物原料预水解液的方法,属于废水处理领域。

背景技术

[0002] 长期以来,制浆造纸工业是木质纤维原料的主要消耗者。据统计,2015年世界纸浆产量达1.81亿吨。近年来,由于纺织纤维消耗量增加,溶解浆需求量也迅猛增加,2016年全球溶解浆实际产量约为700万吨。预水解硫酸盐法制浆是生产高纯度溶解浆的主要方法。该法通过高温水热预水解可以在相对温和的条件下,将木质纤维原料中大部分的半纤维素和少量的木质素组分通过自水解溶解或分散在预水解液中。因此,预水解液中除了含有半纤维素及其降解产生的低聚糖和单糖外,还含一定量的木质素组分。预水解液中的半纤维素具有聚合度低、可及度高等特点,可用以生产木糖、糠醛、呋喃、乳酸、乙醇、木糖醇等化工产品。预水解液中的木质素具有分子量低、酚羟基含量高等特点,可用来部分替代芳香类和酚类化学品,用以生产胶黏剂、树脂、塑料、橡胶等产品。然而,预水解液中半纤维素与木质素都具有一定的亲水性,半纤维素和木质素难以进行有效的分离,不但给制浆企业废水处理增加了负担,而且影响了预水解液半纤维素和木质素资源的有效利用。

[0003] 目前植物原料预水解液中木质素和半纤维素的脱除方法主要有物化法(絮凝、酸化),物理法(吸附、离子树脂交换),生物法(漆酶处理)以及上述方法相结合的方法。

[0004] 物化法主要包括絮凝沉淀法和酸化沉淀法两种。絮凝法一般采用氯化铝、阴离子聚丙烯酰胺以及阳离子聚丙烯酰胺在植物原料预水解液中对木质素的絮凝作用,能够对植物原料预水解液起到很好的絮凝效果,絮凝处理后能够显著提高废液后期膜过滤的流速以及减少膜的污染。然而,半纤维素表面富含羟基,在植物原料预水解液中其表面带有负电,因此采用絮凝沉淀的方法脱除木质素的同时不可避免的会脱除部分半纤维素,而且絮凝沉淀对木质素的脱除率并不高。酸沉淀法是通过调节溶液的pH来沉淀木质素和半纤维素的常用方法。一般地,具有较高分子量的木质素和半纤维素在 $\text{pH}<2$ 的情况下能够实现沉淀析出。然而,植物原料预水解液中的小分子量的半纤维素和木质素仍然会残留在植物原料预水解液中,难以分离纯化。物理法主要包括吸附法和离子树脂交换法两种。吸附法一般是采用活性炭等具有较高比表面积的材料来吸附并脱除植物原料预水解液中木质素,但是活性炭吸附法在脱除大量木质素的同时,会导致大量的半纤维素脱除,选择性较差。离子树脂交换结合纳滤的方式实现了较高的木质素脱除率和较高的总糖保留率,但成本相应较高。

[0005] 生物法主要是用漆酶处理来去除植物原料预水解液中的木质素。漆酶处理植物原料预水解液中的木质素有利于后续纳滤过程中保持较高的流速。虽然利用生物处理的方法来脱除植物原料预水解液中的木质素选择性较高,但处理时间长且成本相对较高。

[0006] 虽然目前国内外对植物原料预水解液中组分分离及利用进行了一些研究,但总体来看还存在一些问题。首先,植物原料预水解液中木质素和半纤维素脱除选择性不高,木质素脱除过程中会有大量的半纤维素损失。其次,多种处理方式组合能够在一定程度上提高

木质素脱除的选择性,但成本明显增加。因此,寻找更为经济高效的植物原料预水解液处理方法显得尤为重要。

发明内容

[0007] 本发明利用植物原料预水解液中木质素和半纤维素在高温酸性介质中反应的差异,通过水热酸解的方法使植物原料预水解液中木质素缩合成大分子,半纤维素则在水热酸解过程中发生水解,转变成单糖。植物原料预水解液水热酸解后,木质素可迅速发生沉降,木质素脱除率和过滤速率明显提升,且反应后半纤维素水解生成单糖,易于分离纯化得到单糖产品。

[0008] 本发明采用的技术方案如下:

[0009] 一种水热酸解用于处理植物原料预水解液的方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 酸化:向植物原料预水解液中加入酸性溶液,使预水解液酸化;

[0011] (2) 水热酸解:将步骤(1)得到的预水解液调整至水热反应温度,使预水解液发生水热酸解反应;

[0012] (3) 产物分离:将步骤(2)得到的混合物进行固液分离。

[0013] 所述植物原料包括木材、竹材和禾本科等植物原料。

[0014] 所述步骤(1)中的酸性溶液包括无机酸溶液和有机酸溶液,其中无机酸溶液包括硫酸、盐酸、磷酸、硝酸等溶液,有机酸溶液包括甲酸、乙酸等溶液,酸性溶液(以不含水的溶液计)加入量为植物原料预水解液质量分数的0.1%~10%。

[0015] 所述步骤(2)中的水热反应温度为100~200摄氏度,反应时间为0~12小时。

[0016] 所述步骤(3)中的固液分离包括沉淀、过滤、膜分离等固液分离手段中的任意一种。

[0017] 与现有技术相比,本发明具有以下优点和有益效果:

[0018] 文献中报道的植物原料预水解液处理的物化法(絮凝、酸化等)和物理法(吸附、离子树脂交换等)都是通过改变预水解液中木质素和半纤维素的物理性质或通过物理吸附作用实现的。生物法处理植物原料预水解液则是通过微生物处理实现的。而本发明利用植物原料预水解液中木质素和半纤维素在高温酸性介质中发生化学反应时的差异,通过水热酸解的方法使植物原料预水解液中木质素缩合成大分子,植物原料预水解液中的半纤维素发生水解反应转变成单糖,从而实现植物原料预水解液中木质素和半纤维素的分离。该方法处理后植物原料预水解液中木质素迅速沉淀,木质素脱除率和过滤速率明显提升,且反应后半纤维素水解生成单糖,易于分离纯化得到单糖产品。此外,该方法具有操作简便、试剂廉价易得、处理成本低等优势。

具体实施方式

[0019] 下面结合实施例,对发明作进一步详细说明,但本发明的实施方式不限于此。

[0020] 实施例1

[0021] (1) 酸化:向盛有100克植物原料预水解液的反应容器中加入2克硫酸(以不含水的硫酸计),搅拌均匀,使废液酸化。

[0022] (2) 水热酸解:将步骤(1)中酸化的植物原料预水解液升温至120摄氏度,反应1.0

小时；

[0023] (3) 产物分离：将步骤(2)得到的混合物用0.22微米的微孔滤膜进行过滤，得到木质素固体和富含单糖的滤液。

[0024] (4) 测试本实施例的木质素脱除率、过滤速率、滤液中单糖浓度列于表1。

[0025] 实施例2

[0026] (1) 酸化：向盛有100克植物原料预水解液的反应容器中加入3克磷酸(以不含水的磷酸计)，搅拌均匀，使废液酸化。

[0027] (2) 水热酸解：将步骤(1)中酸化的植物原料预水解液升温至120摄氏度，反应1.0小时；

[0028] (3) 产物分离：将步骤(2)得到的混合物用0.22微米的微孔滤膜进行过滤，得到木质素固体和富含单糖的滤液。

[0029] (4) 测试本实施例的木质素脱除率、过滤速率、滤液中单糖浓度列于表1。

[0030] 实施例3

[0031] (1) 酸化：向盛有100克植物原料预水解液的反应容器中加入0.5克硝酸(以不含水的硝酸计)，搅拌均匀，使废液酸化。

[0032] (2) 水热酸解：将步骤(1)中酸化的植物原料预水解液升温至200摄氏度，反应0小时；

[0033] (3) 产物分离：将步骤(2)得到的混合物用0.22微米的微孔滤膜进行过滤，得到木质素固体和富含单糖的滤液。

[0034] (4) 测试本实施例的木质素脱除率、过滤速率、滤液中单糖浓度列于表1。

[0035] 实施例4

[0036] (1) 酸化：向盛有100克植物原料预水解液的反应容器中加入1克硫酸(以不含水的硫酸计)，搅拌均匀，使废液酸化。

[0037] (2) 水热酸解：将步骤(1)中酸化的植物原料预水解液升温至100摄氏度，反应12小时；

[0038] (3) 产物分离：将步骤(2)得到的混合物用0.22微米的微孔滤膜进行过滤，得到木质素固体和富含单糖的滤液。

[0039] (4) 测试本实施例的木质素脱除率、过滤速率、滤液中单糖浓度列于表1。

[0040] 实施例5

[0041] (1) 酸化：向盛有100克植物原料预水解液的反应容器中加入10克盐酸(以不含水的盐酸计)，搅拌均匀，使废液酸化。

[0042] (2) 水热酸解：将步骤(1)中酸化的植物原料预水解液升温至130摄氏度，反应0.5小时；

[0043] (3) 产物分离：将步骤(2)得到的混合物用0.22微米的微孔滤膜进行过滤，得到木质素固体和富含单糖的滤液。

[0044] (4) 测试本实施例的木质素脱除率、过滤速率、滤液中单糖浓度列于表1。

[0045] 比较例1

[0046] (1) 将100克植物原料预水解液直接用0.22微米的微孔滤膜进行过滤，得到木质素固体和滤液。

[0047] (2) 测试本实施例的木质素脱除率、过滤速率、滤液中单糖浓度列于表1。

[0048] 比较例2

[0049] (1) 将盛有100克植物原料预水解液的反应容器升温至120摄氏度,反应1.0小时;

[0050] (2) 产物分离:将步骤(1)得到的混合物用0.22微米的微孔滤膜进行过滤,得到木质素固体和富含单糖的滤液。

[0051] (3) 测试本实施例的木质素脱除率、过滤速率、滤液中单糖浓度列于表1。

[0052] 比较例3

[0053] (1) 向盛有100克植物原料预水解液的反应容器中加入2克硫酸(以不含水的硫酸计),搅拌均匀,使废液酸化。

[0054] (2) 产物分离:将步骤(1)得到的混合物用0.22微米的微孔滤膜进行过滤,得到木质素固体和富含单糖的滤液。

[0055] (3) 测试本实施例的木质素脱除率、过滤速率、滤液中单糖浓度列于表1。

[0056] 表1植物原料预水解液木质素脱除率、过滤速率、滤液中单糖浓度。

[0057]

	木素脱出率/%	过滤速率/g/秒	单糖浓度/g/L
实施例1	45	17	31.2
实施例2	57	20	28.8
实施例3	35	12	20.4
实施例4	42	16	34.8
实施例5	70	26	22.3
比较例1	17	0.1	7.9
比较例2	20	0.1	5.1
比较例3	28	0.2	8.3