

二醛纳米纤维素的“一步法”制备及其分散稳定性研究

孟宇¹, 曹雨¹, 李加双¹, 卞佳伟¹, 田秀枝^{1,2}, 邓海波¹, 蒋学^{1,2*}

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏无锡 214122;

2. 华南理工大学制浆造纸工程国家重点实验室, 广东广州 510640)

摘要:以微晶纤维素为原料,直接采用高碘酸钠氧化“一步法”制备了二醛纳米纤维素(DANC)。通过单因素实验探讨了不同氧化条件对产物醛基含量及产率的影响。利用红外光谱、X射线衍射、透射电镜和热重分析对优化氧化条件下制备的产物进行表征。结果表明,在40℃、pH为4的条件下,用0.5 mol/L的高碘酸钠氧化40 g/L的微晶纤维素,可以得到基本无定型的DANC,醛基含量为6.84 mmol/g,产率为49%,长度与直径主要分布在110~170 nm与10~20 nm。DANC易团聚,加入少量壳寡糖可以明显增加纳米纤维素在水中的分散稳定性。

关键词:微晶纤维素;高碘酸钠;氧化;二醛纳米纤维素;壳寡糖;分散

中图分类号:O636.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)02-0137-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.02.029

Preparation of dialdehyde nanocellulose by “one step method” and research on its dispersion stability

MENG Yu¹, CAO Yu¹, LI Jia-shuang¹, BIAN Jia-wei¹, TIAN Xiu-zhi^{1,2},
DENG Hai-bo¹, JIANG Xue^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Eco-Textiles of the Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: At present, it is of great significance to develop an environmentally friendly, efficient and low energy consumption method for the preparation of dialdehyde nanocellulose (DANC). DANC is prepared via one step method by using microcrystalline cellulose (MCC) as raw material and sodium periodate as oxidant. The effects of different oxidation conditions on the aldehyde content and yield of the product are investigated by single factor experiments. The products prepared under the optimized oxidation conditions are characterized by FT-IR, XRD, TEM and TG. It is shown that an amorphous DANC with an aldehyde content of 6.84 mmol·g⁻¹ can be obtained when 40 g·L⁻¹ of microcrystalline cellulose is oxidized by 0.5 mol·L⁻¹ of sodium periodate at 40℃ and pH=4. The yield of DANC can reach 49%. The length and diameter of DANC distribute in the range of 110–170 nm and 10–20 nm, respectively. DANC is easy to agglomerate, and adding a small amount of chitosan oligosaccharide can significantly increase the dispersion stability of DANC in water.

Key words: microcrystalline cellulose; sodium periodate; oxidation; dialdehyde nanocellulose; chitosan oligosaccharide; disperse

纤维素是地球上最丰富的可再生、可生物降解资源,每年产量已达到约1 800 亿 t^[1]。相对于普通纤维素,性能与结构上的特殊性使纳米纤维素在食品工业、生物医药、精细化工、复合材料等领域的开发和应用有广阔前景^[2-4]。尽管目前已有许多制备纳米纤维素的方法,但这些方法都存在着缺点而应用受限。如酸水解法废酸处理困难,对反应设备要求高,易对环境产生污染等;细菌法工艺复杂、耗时长;酶水解法制备的纳米纤维素尺寸差异大;

TEMPO 氧化法试剂价格昂贵;机械法能耗大等^[5-9]。另外,这些方法制备的纳米纤维素一般不能直接使用,需要改性,这往往会改变或破坏原有的纳米纤维素结构,且增加反应步骤,提高生产成本。因此,开发环境友好、高效、低能耗的改性纳米纤维素制备方法具有重要意义。

二醛纳米纤维素容易实现改性纳米纤维素的制备。目前二醛纳米纤维素的制备一般分为2步:先用浓硫酸水解制得纳米纤维素;然后用高碘酸钠氧

收稿日期:2019-04-15;修回日期:2019-12-09

基金项目:国家自然科学基金(31570578);制浆造纸工程国家重点实验室开放基金(201809,201772);中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP51907A)

作者简介:孟宇(1995-),男,硕士研究生,主要研究方向为纤维素的改性与应用,791003062@qq.com;蒋学(1976-),男,博士,教授,主要研究方向为生物质改性与应用,通讯联系人,jiangx@jiangnan.edu.cn。

化制备目标产物^[10]。两步法制备路线长且大量使用浓硫酸。笔者以微晶纤维素为原料,直接采用高碘酸钠氧化“一步法”制备二醛纳米纤维素。但因为制备的二醛纳米纤维素表面基本不含可电离的基团,所以不能稳定地分散在水中,容易团聚。因此,进一步利用壳寡糖与二醛纳米纤维素间的希夫碱反应,向二醛纳米纤维素水分散液中加入壳寡糖来提高纳米纤维素悬浮液的稳定性。相关研究目前国内未见报道。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

微晶纤维素(MCC)、高碘酸钠(NaIO_4)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、盐酸(HCl)、盐酸羟胺、氢氧化钠(NaOH)、甲醇(CH_3OH),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;壳寡糖(COS),浙江金壳药业股份有限公司生产。

恒温磁力搅拌器,UC152D型,英国Stuart公司生产;真空冷冻干燥器,FD-1-50型,北京博医康实验仪器有限公司生产;傅里叶变换红外光谱仪,Nicolet is10型,美国赛默飞世尔科技有限公司生产;X射线衍射仪,D2 PHASER型,德国Bruker AXS公司生产;透射电子显微镜,JEM-2100型,日本电子株式会社生产;热重分析仪,DSC Q2000型,美国沃特世公司生产;分光光度计, α -1101型,中国上海谱元仪器有限公司生产;电位分析仪,Nano-ZS90型,英国马尔文仪器有限公司生产。

1.2 MCC的高碘酸钠氧化

称取2 g MCC加入到棕色三口烧瓶中,同时加入一定浓度的高碘酸钠溶液50 mL,用0.1 mol/L盐酸溶液调节体系pH,在恒温水浴中避光搅拌反应一定时间。加入3 mL乙二醇除去多余的高碘酸钠,然后用碳酸氢钠溶液调节pH至8,继续搅拌30 min后结束反应。随后将其转移至透析袋,在流动的去离子水中透析3 d后冷冻干燥。

1.3 DANC的制备

称取16 g MCC加入到棕色三口烧瓶中,同时加入0.5 mol/L的高碘酸钠溶液400 mL,用0.1 mol/L盐酸溶液调节体系pH至4,在40℃恒温水浴中避光搅拌反应3 h。加入24 mL乙二醇除去多余的高碘酸钠,然后用碳酸氢钠溶液调节pH至8,继续搅拌30 min后结束反应。随后将其转移至透析袋,在流动的去离子水中透析3 d收集DANC悬浮液。

1.4 壳寡糖改性DANC悬浮液的制备

量取6份60 mL DANC悬浮液,按DANC质量的1%~5%配制壳寡糖溶液并分别加入到5份DANC悬浮液中,超声分散15 min后,在40℃条件下恒温搅拌2 h。将各悬浮液一分为二,一份留作透光率测试;另一份在流动的去离子水中透析3 d,留作Zeta电位测试。

1.5 产物的测试与表征

在200 mL的锥形瓶中加入质量浓度为20 g/L的盐酸羟胺-甲醇溶液和8滴百里酚蓝指示剂,滴加氢氧化钠-甲醇溶液至呈现黄色为止。取0.1 g冷冻干燥后的样品加入到上述锥形瓶中,并将锥形瓶放入超声水浴使反应更加充分,同时开始计时,超声反应15 min后立即用0.03 mol/L的氢氧化钠-甲醇溶液滴定溶液至黄色且在30 s内不发生褪色,溶液体积记为 $X^{[11]}$ 。醛基质量摩尔浓度的计算式为:

$$H = 0.03X/W \quad (1)$$

式中: H 为样品中醛基的质量摩尔浓度,mmol/g; W 为加入的样品的质量,g; X 为滴定消耗的氢氧化钠-甲醇溶液的体积,mL。

产率的计算式为:

$$\text{产率} = (m_1/m_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 为原料MCC的质量,g; m_1 为产物的质量,g。

利用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品的化学结构进行表征。按质量比为1:100称取干燥后样品与溴化钾,采用压片的方法进行测试;利用X射线衍射仪(XRD)对样品的结晶度进行测试;扫描范围为 $5 \sim 45^\circ$ 、扫描速度为 $2^\circ/\text{min}$;利用透射电子显微镜(TEM)对样品的微观形貌进行分析:先将样品超声分散30 min再进行制样,在120 kV加速电压下进行测试;通过热重分析(TGA)仪对样品的热稳定性进行分析:温度范围为 $30 \sim 600^\circ\text{C}$,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。利用Zeta电位分析仪对样品的电位进行测试:样品质量浓度稀释至0.1 g/L,超声15 min后进行测试;利用分光光度计对样品的透光率进行测试:每隔60 min测试1次,共测试11次。

2 结果与讨论

2.1 高碘酸钠氧化条件对产物醛基质量摩尔浓度及失重率的影响

2.1.1 高碘酸钠浓度的影响

保持其他条件不变(4 h、40℃、pH为3),通过

不同浓度的高碘酸钠氧化 40 g/L 的 MCC 制备一系列产物,测定其醛基质量摩尔浓度及产率,结果如图 1(a)所示。由图 1(a)可以看出,随着高碘酸钠浓度的升高,产物的醛基质量摩尔浓度逐渐增加。高碘酸钠浓度增加至 0.5 mol/L 时产物的醛基质量摩尔浓度已经达到较高值,继续增加高碘酸钠浓度至 0.6 mol/L,产物的醛基质量摩尔浓度达到最高值。继续增加高碘酸钠浓度,产物的醛基质量摩尔浓度反而略有下降,这是因为纤维素链上生成的醛基与原有的羟基发生缩醛反应而部分被消耗掉。此外,随着高碘酸钠浓度的增加,收集到的产物逐渐减少,这是因为高碘酸钠选择性氧化纤维素葡萄糖环 C₂、C₃ 位羟基成醛基的同时,还存在对纤维素 1,4-苷键的破坏作用,导致纤维素的聚合度逐渐降低^[12],部分低聚合度产物会在透析过程中流失。

2.1.2 氧化时间的影响

针对 40 g/L 的 MCC,在保持其他条件不变(0.5 mol/L NaIO₄、40℃、pH 为 3)的情况下,改变氧化时间制备一系列产物,测定其醛基质量摩尔浓度及产率,结果如图 1(b)所示。由图 1(b)可以看出,随着氧化时间的延长,产物的醛基质量摩尔浓度逐渐增加。氧化 3 h 时产物的醛基质量摩尔浓度已经达到较高值;继续延长氧化时间至 4 h,产物的醛基质量摩尔浓度达到最高值。这是因为随着氧化的进行,更多的羟基被氧化成醛基;再继续延长氧化时间,产物的醛基质量摩尔浓度又略有下降,原因还是由于纤维素链上原有的羟基与生成的醛基发生缩醛反应。此外,随着氧化时间的延长,收集到的产物越来越少,原因还是与纤维素的降解有关。

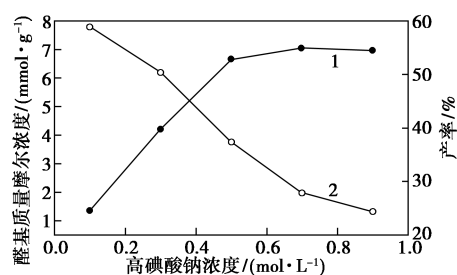
2.1.3 pH 的影响

针对 40 g/L 的 MCC,在保持其他条件不变(0.5 mol/L NaIO₄、40℃、3 h)的情况下,改变体系 pH 制备一系列产物,测定其醛基质量摩尔浓度及产率,结果如图 1(c)所示。由图 1(c)可以看出,溶液 pH 对氧化反应的影响较大,在溶液 pH 为 2~6 的范围内,随着溶液 pH 的升高,产物的醛基质量摩尔浓度出现先升高后下降的趋势,当溶液 pH 为 4 时,产物的醛基质量摩尔浓度达到最高值。当溶液 pH 低于 4 时,虽然高碘酸钠的氧化性强,但同时易发生还原反应,使得参与氧化的高碘酸钠量减少,产物醛基亦随之降低;当 pH 高于 4 时,反应体系酸度不够,高碘酸钠氧化性变弱,所以产物的醛基质量摩尔浓度也随之下降^[13]。此外,在溶液 pH 为 2~6 的范围

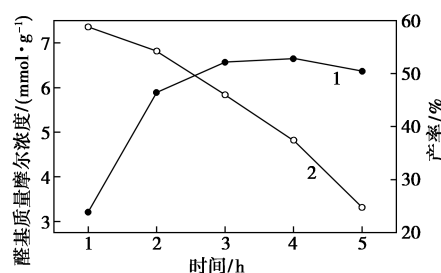
内,随着溶液 pH 的降低,收集到的产物逐渐变少,这主要是因为溶液酸性变强加剧了纤维素的降解。

2.1.4 氧化温度的影响

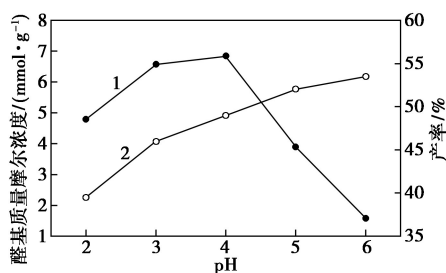
针对 40 g/L 的 MCC,在保持其他条件不变(0.5 mol/L NaIO₄、pH 为 4、3 h)的情况下,改变氧化温度制备一系列产物,测定其醛基质量摩尔浓度及产率,结果如图 1(d)所示。由图 1(d)可以看出,氧化温度从 20℃ 升高到 50℃,产物的醛基质量摩尔浓度逐渐增加。继续升高氧化温度,产物的醛基质



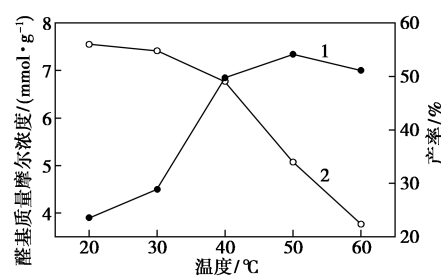
(a) 高碘酸钠浓度的影响



(b) 反应时间的影响



(c) pH



(d) 温度

1—醛基含量;2—产率

图 1 不同氧化条件对产物醛基质量摩尔浓度及产率的影响

量摩尔浓度又开始下降。温度升高可加快反应活性,从而提高产物的醛基质量摩尔浓度;但当温度过高时,产物的醛基进一步被氧化成羧基,或高碘酸钠的氧化能力因受热分解而下降,导致产物的醛基质量摩尔浓度反而变低。此外,随着氧化温度的升高,纤维素的降解也愈发剧烈,致使收集到的产物变少。

通过单因素实验的结果与讨论可以得出高碘酸钠氧化“一步法”的优化氧化条件: NaIO_4 浓度为 0.5 mol/L 、MCC 的质量浓度为 40 g/L 、 pH 为 4、氧化温度为 40°C 、氧化时间为 3 h。在该条件下可以制备产率与醛基质量摩尔浓度都相对较高的产物。重复实验 3 次,产物的醛基质量摩尔浓度和产率的平均值分别为 6.84 mmol/g 与 49%。

2.2 产物的结构与性能表征

采用红外光谱 (FT-IR)、X 射线衍射 (XRD)、透射电镜 (TEM) 和热重分析 (TG) 对优化氧化条件下 (0.5 mol/L NaIO_4 、 40 g/L MCC 、 $\text{pH} 4$ 、 40°C 、3 h) 制备的产物进行表征。

2.2.1 TEM 分析及粒径分布

产物的 TEM 照片如图 2 所示。

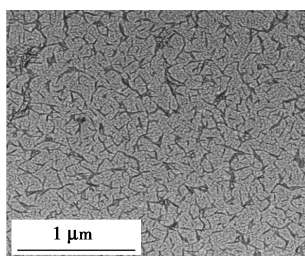


图 2 高碘酸钠氧化 MCC 产物的 TEM 照片

从图 2 可以看出,在给定的条件下, MCC 经过高碘酸钠氧化后的产物以纳米粒子形式存在,并存在团聚现象。

从中选取 100 个粒子,通过粒径统计软件 Nano Measurer 计算得到粒子的尺寸及分布,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,粒子主要分布粒径为 $110 \sim 170 \text{ nm}$ 。

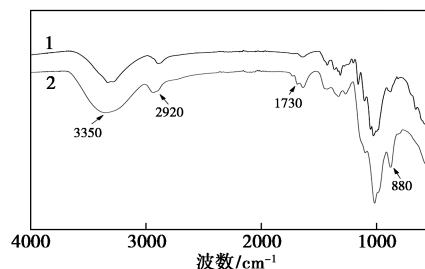
表 1 产物尺寸分布

粒径分布/nm	80~110	111~140	141~170	171~200	201~230
粒子百分比/%	20	34	33	9	4

2.2.2 FT-IR 分析

MCC 及其高碘酸钠氧化产物的 FT-IR 谱图如

图 3 所示。



1—MCC; 2—MCC 高碘酸钠氧化产物

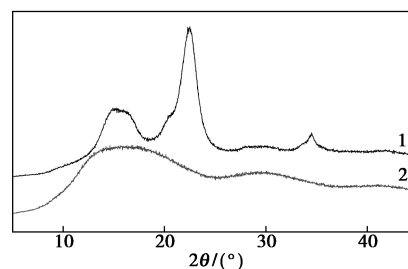
图 3 MCC 及其高碘酸钠氧化产物的 FT-IR 谱

由图 3 中可以看出, MCC 及其高碘酸钠氧化产物的 FT-IR 谱中均出现了与纤维素有关的特征吸收峰,分别位于 3350 (氢键缔合的 O—H 伸缩振动峰)、 2920 cm^{-1} 附近 (C—H 对称与非对称的弯曲振动)^[14]; 进一步比较两者的 FT-IR 谱图可以看出, MCC 经高碘酸钠氧化后,出现了位于 1730 cm^{-1} 附近的醛基特征吸收峰,由此证明,产物中确实存在醛基。另外, MCC 经高碘酸钠氧化后,位于 880 cm^{-1} 附近的吸收峰增强,说明在氧化过程中,产物中有半缩醛生成^[15]。

综合 TEM 与 FT-IR 分析得出,在给定的条件下制备的产物为二醛纳米纤维素,以下简称 DANC。

2.2.3 XRD 分析

MCC 及 DANC 的 XRD 谱图如图 4 所示。



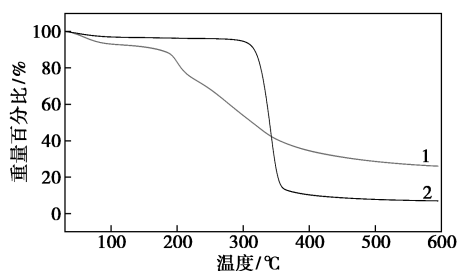
1—MCC; 2—DANC

图 4 MCC 和 DANC 的 XRD 谱图

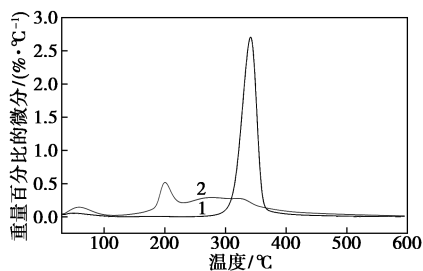
由图 4 中可以看出, MCC 在 $2\theta = 14.8^\circ$ 及 $2\theta = 22.6^\circ$ 附近出现纤维素 I 型的结晶衍射峰; 而 MCC 经高碘酸钠氧化后,产物 DANC 的结晶衍射峰消失。由此证明,在给定的条件下制备的 DANC 几乎为无定型。这是因为氧化反应不仅削弱了纤维素大分子链间的氢键作用,而且还促使纤维素大分子链的降解^[16]。

2.2.4 TG 及 DTG 分析

MCC 及 DANC 的 TG 和 DTG 曲线如图 5 所示。



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线

1—MCC;2—DANC

图5 MCC与DANC的TG、DTG曲线

由图5中可以看出,MCC及DANC均在30~100℃的范围内出现失重,这与样品中含有的水分有关。与MCC相比,DANC在30~100℃范围内出现更多的失重,这是由于DANC在冷冻干燥后,其所含的醛基一部分以水合半缩醛的形式存在。从图5(b)中可以看出,MCC与DANC的最大热分解温度分别为350℃与200℃。说明DANC的热稳定性较MCC变差,原因也与氧化过程中存在的纤维素降解有关。

2.3 DANC的水分散稳定性

实验中发现,DANC悬浮液在放置过程中有絮状物析出,原因为:一是DANC表面不含可电离的基团;二是醛基与其他羟基间的缩醛反应。鉴于此,尝试加入壳寡糖来提高DANC悬浮液的稳定性。DANC悬浮液中加入不同质量分数的壳寡糖(1%~5%),超声分散15min后,在40℃条件下恒温搅拌2h,得到壳寡糖改性的DANC悬浮液。通过放置10h后悬浮液的数码照片可以看出,壳寡糖质量分数为2%时,悬浮液最稳定,没有出现絮状物;而在其他壳寡糖质量分数下制备的悬浮液都不稳定,均出现絮状物。这些悬浮液经过透析后测定的Zeta电位如图6所示。

从图6中可以看出,DANC悬浮液的Zeta电位绝对值很小且为负值,这是因为DANC表面不含可电离的基团。相比之下,壳寡糖改性DANC悬浮液

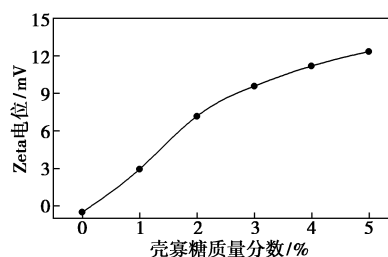
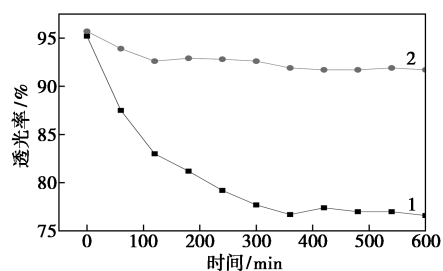


图6 悬浮液的Zeta电位

的Zeta电位绝对值明显升高且为正值,说明DANC表面确实结合了壳寡糖。随着壳寡糖质量分数的增加,改性悬浮液的Zeta电位绝对值逐渐上升。添加很少的壳寡糖(质量分数为1%)时,改性悬浮液还是不稳定,这是因为DANC表面结合的壳寡糖很少,悬浮液的Zeta电位仍然较低。增加壳寡糖的质量分数至2%,改性悬浮液变得稳定,说明此时DANC粒子表面结合的壳寡糖增加,粒子间存在较强的排斥作用。但随着壳寡糖质量分数的继续增加(>2%),尽管相应改性悬浮液的Zeta电位绝对值进一步升高,但其稳定性还是没有变好,这是由于当添加较多的壳寡糖时,壳寡糖与DANC间发生交联反应从而促使粒子间的团聚。

同时测试了DANC悬浮液与2%壳寡糖改性DANC悬浮液在放置过程中的透光率,结果如图7所示。



1—DANC悬浮液;2—2%壳寡糖改性DANC悬浮液

图7 DANC及2%壳寡糖改性DANC悬浮液的透光率-放置时间关系曲线

由图7可以看出,随着样品放置时间的延长,粒子发生团聚,DANC悬浮液的透光率逐渐降低,而2%壳寡糖改性DANC悬浮液的透光率初始时略有降低,后期基本稳定在93%左右,进一步证明质量分数为2%的壳寡糖可以明显增加DANC在水中的分散稳定性。

3 结论

(1)基于不同条件(高碘酸钠的浓度、pH、温度、

时间)对高碘酸钠氧化 MCC 产物醛基质量摩尔浓度及产率的影响研究,得出优化氧化条件:MCC 质量浓度为 40 g/L、高碘酸钠浓度为 0.5 mol/L、氧化时间为 3 h、pH 为 4、温度为 40℃。

(2)在优化氧化条件下制备的产物为无定型的二醛纳米纤维素(DANC),DANC 的醛基质量摩尔浓度与产率分别为 6.84 mmol/g、49%,DANC 的粒子长度和直径主要分布在 110~170 nm、10~20 nm。

(3)采用高碘酸钠氧化“一步法”制备的 DANC 在水中不能稳定分散,添加相对于 DANC 质量 2% 的壳寡糖可以明显提高粒子在水中的分散稳定性。

参考文献

- [1] Sticklen M B. Plant genetic engineering for biofuel production: Towards affordable cellulosic ethanol [J]. *Nature Reviews Genetics*, 2008, 9(6): 433-443.
- [2] Siqueira G, Bras J, Dufresne A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications [J]. *Polymers*, 2010, 2(4): 728-765.
- [3] Yu H, Yan C, Yao J. Fully biodegradable food packaging materials based on functionalized cellulose nanocrystals/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(104): 59792-59802.
- [4] Akhlaghi S P, Berry R M, Tam K C. Modified cellulose nanocrystal for vitamin C delivery [J]. *AAPS Pharm Sci Tech*, 2014, 16(2): 306-314.
- [5] Liu C, Li B, Du H, *et al.* Properties of nanocellulose isolated from corncob residue using sulfuric acid, formic acid, oxidative and mechanical methods [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151: 716-724.
- [6] Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-Assembly, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3479-3500.
- [7] Benhamou K, Dufresne A, Magnin A, *et al.* Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation time [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 99(1): 74-83.
- [8] Marimuthu T S, Atmakuru R. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from the aquatic weed water hyacinth: *Eichhornia crassipes* [M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2015: 1701-1705.
- [9] Paximada P, Dimitrakopoulou E A, Tsouk O E, *et al.* Structural modification of bacterial cellulose fibrils under ultrasonic irradiation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 150: 5-12.
- [10] 闫德东, 陆琪鑫, 田秀枝, 等. 阳离子化纳米纤维素晶体增强壳聚糖复合膜的制备及性能 [J]. *功能高分子学报*, 2016, 29(3): 323-328.
- [11] Yang H, Alam M N, van de Ven T G M. Highly changed nanocrystalline cellulose and dicarboxylated cellulose from periodate and chlorite oxidized cellulose fibers [J]. *Cellulose*, 2013, 20(4): 1865-1875.
- [12] 熊捷, 叶君, 何小维, 等. 改进非均相高碘酸氧化纤维素反应 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16(3): 172-175.
- [13] 黄日晋, 杨志恒, 程小娟, 等. 双醛纳米晶纤维素的制备及其表征 [J]. *天津科技大学学报*, 2016, 31(4): 51-55.
- [14] Sun B, Hou Q, Liu Z, *et al.* Sodium periodate oxidation of cellulose nanocrystal and its application as a paper wet strength additive [J]. *Cellulose*, 2015, 22(2): 1135-1146.
- [15] Sirvö J A, Anttila A K, Anna Maria Pirttilä A M. Cationic wood cellulose films with high strength and bacterial antiadhesive properties [J]. *Cellulose*, 2014, 21(5): 3573-3583.
- [16] Kim U J, Kuga S, Wada M, *et al.* Periodate oxidation of crystalline cellulose [J]. *Biomacromolecules*, 2000, 1(3): 488-492. ■
- (上接第 136 页)
- [2] 魏国齐, 李君, 余源琦, 等. 中国大型气田的分布规律及下一步勘探方向 [J]. *天然气工业*, 2018, (4): 12-25.
- [3] 邹才能, 赵群, 陈建军, 等. 中国天然气发展态势及战略预判 [J]. *天然气工业*, 2018, (4): 1-11.
- [4] 杨光, 刘小丽. 2017 年我国天然气发展形势与政策分析及 2018 年展望 [J]. *中国能源*, 2018, (1): 15-18.
- [5] Faramawy S, Zaki T, Sakr A E. Natural gas origin, composition, and processing: A review [J]. *Journal of Natural Gas Science & Engineering*, 2016, 34: 34-54.
- [6] Reddy K S K, Shoaihi A A, Srinivasakannan C. Gas-phase mercury removal through sulfur impregnated porous carbon [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2014, 20(5): 2969-2974.
- [7] Chemrak M A, Benderdouche N, Bestani B, *et al.* Removal of mercury from natural gas by a new activated adsorbent from olive stones [J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2017, 96(1): 1-9.
- [8] Zhao L, Huang Y, Chen H, *et al.* Study on the preparation of bimetallic oxide sorbent for mercury removal [J]. *Fuel*, 2017, 197: 20-27.
- [9] 牛瑞, 蒋洪, 陈倩, 等. 含汞天然气脱汞工艺方案研讨 [J]. *天然气化工: 化学与化工*, 2016, 41(2): 59-63.
- [10] 顾立军, 谢颖, 刘宝生, 等. 焙烧温度对 CuO/ γ -Al₂O₃ 和 CeO₂-CuO/ γ -Al₂O₃ 催化剂 NO 还原活性的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(2): 235-239.
- [11] 杨应举, 张保华, 刘晶, 等. 可再生循环利用 Cu_xMn_(3-x)O₄ 尖晶石吸附剂脱汞性能 [J]. *燃烧科学与技术*, 2017, 23(6): 511-515.
- [12] Yu Chen, Xin Guo, *et al.* Experimental and theoretical studies for the mechanism of mercury oxidation over chlorine and cupric impregnated activated carbon [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 458: 790-799.
- [13] Du W, Yin L, Zhuo Y, *et al.* Performance of CuO₃-neutral Al₂O₃ sorbents on mercury removal from simulated coal combustion flue gas [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 131: 403-408.
- [14] Presto A A, Granite E J. Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(18): 5601-5609. ■