

磺化碳固体酸催化旧瓦楞纸箱水解糖化

赵银中, 万金泉

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:以葡萄糖为原料,制备了磺化碳固体酸催化剂,用该磺化碳固体酸对旧瓦楞纸箱(OCC)进行糖化水解,考察了相关因素对水解反应的影响。结果表明,磺化碳固体磺酸可以有效地催化OCC水解糖化,最佳反应条件为:反应温度150℃,反应时间8h,固液比(OCC:水)2 mg/mL,催化剂加入量0.6 g,还原糖产率为26.65%,葡萄糖产率为10.88%。但催化剂稳定性较差,重复使用3次后,由于表面磺酸基团流失,还原糖产率下降24.54%,葡萄糖产率下降34.56%。催化剂的活性可以通过再磺化得到恢复。

关键词:磺化碳;固体酸;葡萄糖;旧瓦楞纸(OCC);水解

中图分类号:0643.36

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)09-0040-03

Hydrolysis saccharification of OCC by a sulfonated carbon solid-acid catalyst

ZHAO Yin-zhong, WAN Jin-quan

(School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: With glucose as raw material, a sulfonated carbon solid-acid catalyst is prepared and characterized. The solid-acid catalyst is used in the hydrolysis saccharification of old corrugated cardboard(OCC), and the effects of various factors on the hydrolysis saccharification are studied. The results show that the sulfonated carbon solid-acid catalyst has a great catalytic action on the hydrolysis saccharification of OCC, and the optimum reaction conditions are as follows: 150 °C of reaction temperature, 8h of reaction time, 2 mg/mL of solid-liquid ratio (OCC: water), 0.6 g of the amount of catalyst, 26.65% of the reducing sugar yield, 10.88% of the glucose yield. However, the stability of the catalyst is poor, which the reducing sugar yield drops from 26.65% to 20.11% and the glucose yield drops from 10.88% to 7.12% after the third run due to the loss of sulfonic groups from the surface of the catalyst. The deactivated catalysts can be regenerated by resulfonation and their catalytic activity can be fully restored.

Key words: sulfonated carbon; solid acid; glucose; old corrugated cardboard(OCC); hydrolysis

纤维素是生物质的主要内含物,主要由D-葡萄糖以 β -1,4糖苷键组成,将其高效地水解成葡萄糖及其他有机化合物是生物质利用的关键。最近,一种高活性、高稳定性的磺化碳固体酸被广泛关注, Onda A等^[1]和Suganuma S等^[2]利用直接加热法合成了磺化碳固体酸,使用该固体酸在温和的水热环境下对结晶纤维进行了水解,发现该固体酸对纤维素向葡萄糖的转化具有选择性,并且在高达150℃水热环境下,该固体酸催化剂仍然保持了稳定性,实现了催化剂循环利用。笔者以葡萄糖为原料合成磺化碳固体酸,代替传统的液相催化剂H₂SO₄,在150℃的温和水热环境下,对再生植物纤维旧瓦楞纸(OCC)进行水解糖化研究,克服了传统催化剂与目标产品分离困难造成的生产成本低下以及酸污染,提高了催化剂的回收利用率。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

葡萄糖、无水乙醇、浓硫酸、Ca(OH)₂,均为分

析纯。日本日立公司S-3700N型扫描电镜(SEM);日本理学D/max-III A型全自动X射线衍射仪(XRD);Nicolet 6700傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),KBr压片;德国EL/Vario Macro元素分析仪;LC-20A高效液相色谱(HPLC)。

1.2 固体酸的制备

以葡萄糖为原料,采用水热法^[3-4]制备碳材料。配制浓度2 mol/L葡萄糖水溶液,置于可控高压反应釜内,在160℃反应15 h,冷却至室温后,先后用去离子水和无水乙醇清洗,直至滤液无色,再在120℃烘箱中烘干,即制得碳材料。将碳材料粉末与浓硫酸(质量/体积,下同)按照0.1 g/mL混合,在150℃氮气气氛下反应15 h。然后冷却至室温,用去离子水洗涤,接着用80℃以上的热水洗涤,直至洗液中检测不到SO₄²⁻为止,最后于80℃烘箱中烘干,即得到相应的磺化碳固体酸。

1.3 固体酸性能评价

将去离子水、过40~60目的烘干废纸与固体磺酸按照一定的比例加入到内衬聚四氟乙烯的不锈钢

收稿日期:2010-06-01

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助(2009ZM0184)

作者简介:赵银中(1983-),男,硕士生,zhaoyinzhong163@163.com;万金泉(1965-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事工业废水污染控制及清洁生产新技术的研究,ppjqwan@scut.edu.cn。

水热合成反应釜中,通过油浴锅控制反应温度与磁力搅拌速度,反应结束后取出水热合成反应釜自然冷却。水解液经 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和至 pH 为 7.0 左右后,过 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜,接着转移到 100 mL 容量瓶待测定。还原糖采用 DNS 滴定^[5];葡萄糖采用 LC-20A 高效液相色谱测定,检测器:RID-10A 型示差折光检测器;色谱柱:SUGAR SC1011, 8.0 mm ID \times 300 mmL。测试条件:流动相水;柱温 80°C ;进样量 $10 \mu\text{L}$ 。OCC 原料组成(质量分数):纤维素 56.51%,半纤维素 5.16%,水分 6.68%,灰分 9.64%;OCC 元素组成(质量分数):C 34.30%,H 3.13%,O 0.79%,S 1.11%。

$$\text{还原糖产率}/\% = 100m_0/MW_0 \quad (1)$$

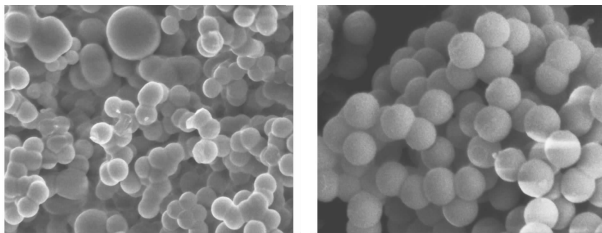
$$\text{葡萄糖产率}/\% = 100m/MW_1 \quad (2)$$

式中: m_0 为还原糖质量(g); M 为 OCC 质量(g); m_1 为葡萄糖质量(g); W_0 为 OCC 中纤维素与半纤维素所占比例(%); W_1 为 OCC 中纤维素所占比例(%)。

2 结果与讨论

2.1 固体酸形貌与物相

磺化碳磺化前后的 SEM 照片如图 1。

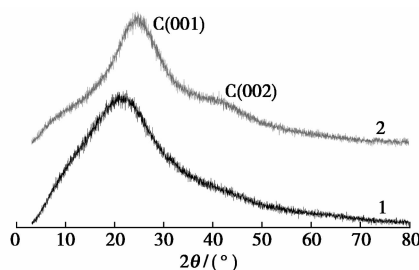


(a) 磺化前照片

(b) 磺化后照片

图 1 磺化碳磺化前后的 SEM 照片

从 SEM 照片可以看出,磺化碳磺化前后均呈球形,粒径分布均匀,且碳球之间彼此发生交联,球体表面分布微孔结构,使得比表面积较大^[4]。图 2 为磺化碳磺化前后的 XRD 谱图。由图 2 可以看出,磺化后碳材料出现较强的衍射峰(001)以及较弱的



1—磺化前 XRD 谱图;2—磺化后 XRD 谱图

图 2 磺化碳磺化前后的 XRD 谱图

衍射峰(002),说明形成了多环芳香苯环的无定形碳结构^[6-7]。磺化碳固体酸催化剂的 FT-IR 光谱如图 3。图 3 中 1040 cm^{-1} 附近的强吸收峰为 $-\text{SO}_3$ 的伸缩振动, 1377 cm^{-1} 附近的弱吸收峰为 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动,表明碳基固体酸催化剂存在 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团。

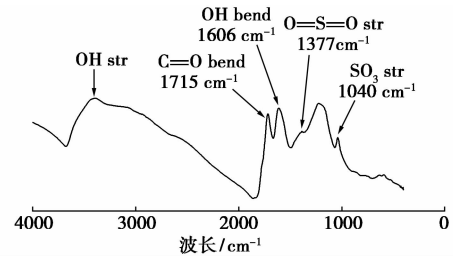
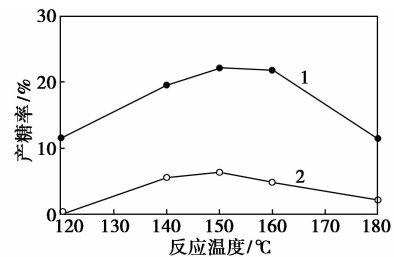


图 3 磺化碳磺化后的 FT-IR 谱图

2.2 催化剂水解效果评价

2.2.1 反应温度的影响

在固液比 6 mg/mL、催化剂用量 0.5 g、蒸馏水 50 mL、反应时间为 12 h 的条件下,考察反应温度对水解效果的影响,结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,温度由 120°C 到 150°C 时,还原糖产率以及葡萄糖产率均增加,在温度 150°C 时,还原糖产率达最大值 22.11%,葡萄糖产率达到 6.34%,随后随着温度由 150°C 到 180°C ,还原糖产率以及水解率均减少,说明该反应为动态反应,一方面纤维素和半纤维素转化为还原糖,另一方面还原糖也在转化为糠醛、有机酸等副产物。 150°C 是还原糖产率的拐点,最佳温度确定为 150°C 。



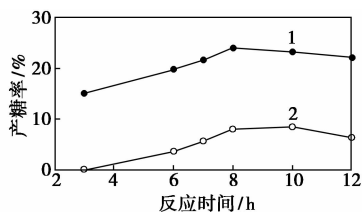
1—还原糖得率;2—葡萄糖得率

图 4 反应温度对 OCC 水解的影响

2.2.2 反应时间的影响

在固液比 6 mg/mL、催化剂用量 0.5 g、蒸馏水 50 mL、反应温度为 150°C 的条件下,考察反应时间对 OCC 水解效果的影响,结果如图 5 所示。随着反应时间的增加,还原糖产率在 8 h 达到最大值 24.02%,葡萄糖产率在 10 h 到达最大值 8.64%,葡萄糖产率最大值滞后于还原糖产率最大值,这主要

是由于葡萄糖来源于纤维素的水解,而半纤维素优先于纤维素水解。随后,随着反应时间的增加,还原糖发生自身水解向副产物转化。最佳还原糖产率为8 h。

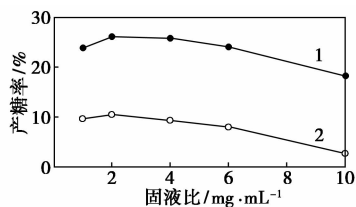


1—还原糖得率;2—葡萄糖得率

图5 反应时间对 OCC 水解的影响

2.2.3 固液比的影响

在催化剂用量 0.5 g、蒸馏水 50 mL、反应温度为 150℃、反应时间为 8 h 的条件下,考察固液比对 OCC 水解效果的影响,结果如图 6 所示。固液比为 2 mg/mL 时,还原糖产率最大值为 26.13%,葡萄糖产率最大值为 10.45%。随后还原糖产率降低了 30.28%,葡萄糖产率降低了 76.64%,说明催化剂有效基团活性利用降低,OCC 与催化剂有效基团的相对接触面积减少。所以,最佳固液比为 2 mg/mL。

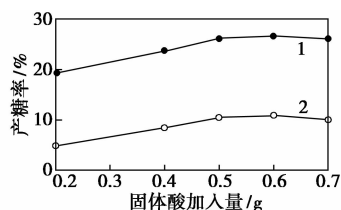


1—还原糖得率;2—葡萄糖得率

图6 固液比(mg/mL)对水解的影响

2.2.4 磺化碳固体酸加入量对反应的影响

在固液比 2 mg/mL、蒸馏水 50 mL、反应温度为 150℃、反应时间为 8 h 的条件下,考察磺化碳固体酸对 OCC 水解效果的影响,结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,随着催化剂的加入,还原糖产率以及葡萄糖产率均增大,在催化剂加入量为 0.6 g 时,还原糖产率达最大值为 26.65%,葡萄糖产率达



1—还原糖得率;2—葡萄糖得率

图7 催化剂加入量对反应的影响

10.88%;随着催化剂加入量由 0.6 g 至 0.7 g,还原糖产率与葡萄糖产率几乎没有改变,说明催化剂的加入量并不会促进还原糖向副产物转化,磺化碳对还原糖具有一定的选择性^[8]。最佳催化剂加入量为 0.6 g。

2.3 磺化碳固体酸的可重复利用性

在固液比 2 mg/mL、催化剂加入量 0.6 g、蒸馏水 50 mL、反应温度为 150℃、反应时间为 8 h 的条件下,对催化剂的循环使用进行了验证。由实验结果可知,使用磺化前后的碳化物水解 OCC 还原糖产率分别为 7.42% 和 26.65%,葡萄糖产率分别为 0% 和 10.88%,说明磺化前的碳化物对 OCC 几乎没有水解作用。使用水解后的滤渣在同等条件下对 OCC 循环水解 3 次,还原糖产率分别为 26.65%、25.24%、20.11%,葡萄糖产率分别为 10.88%、10.01%、7.12%。可以发现滤渣经过 3 次使用,碳材料的活性有较大幅度的降低,说明活性 SO_3H 基团有所流失。

2.4 磺化碳固体酸的再生

磺化碳固体酸对 OCC 水解效果的降低是由于表面磺酸基团的流失造成,因此采用再磺化的方法对固体酸催化剂进行再生,即将反应后的残渣与浓硫酸在 150℃ 氮气保护的情况下反应 15 h,洗涤,抽滤,烘干后用于对 OCC 的水解反应。由实验结果可知,2 次平行试验还原糖产率分别为 26.37% 和 26.85%,说明磺化碳固体酸的活性能够通过再生得到恢复。

3 结论

以葡萄糖为原料,采用水热法制备了碳材料,该碳材料为相互交联的球形纳米粒子,并利用磺化作用使碳材料引入了 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团,制得磺化碳催化剂。利用磺化碳催化剂对 OCC 水解来评价催化剂的活性,OCC 水解糖化后最大还原糖产率为 26.65%,最大葡萄糖产率为 10.88%。最后对催化剂循环利用效果进行评价,发现催化剂经过 3 次使用,磺酸基团有所流失,对催化剂进行了磺化再生,经过再生磺化,磺化碳固体酸的活性可以得到完全恢复。因此,催化剂对 OCC 的水解糖化的有待进一步研究,以利于催化剂能够循环再利用,实现温和条件下固体酸代替液体酸对 OCC 水解糖化。

(下转第 44 页)

1.2 实验方法

1.2.1 硝酸浓度选择

配制不同浓度硝酸溶液,用中和滴定法标定浓度。将带元器件的废印制电路板放入塑料反应器中,加稀硝酸至浸没废印制电路板,记录时间。当废印制电路板上所有焊点完全溶解,电阻、电容、贴片等元器件全部脱落后停止反应,记录时间。

1.2.2 电子元器件剥离

配制浓度为 2.55 mol/L 稀硝酸溶液。将 20 块带元器件的废印制电路板放入塑料反应器中,加 2.55 mol/L 稀硝酸至浸没废印制电路板。当废印制电路板上所有电阻、电容、贴片等元器件全部脱落后停止反应。用日立 Z-2000 型原子吸收光谱仪分析浸提液中金属离子浓度。元器件和基板晾干后称重。

1.2.3 元器件筛分

在振动筛分仪上用 75、37.5、19、9.5、4.75、2.375 mm 筛子筛分元器件,收集不同孔径筛上的元器件,称重。

1.2.4 金属含量分析

分别将不同尺寸的元器件及切割成 10 mm 以下的小块基板用液氮冷冻,破碎后过 4 mm 筛子,再次冷冻、破碎、过 1 mm 筛子。取适量样品,采用文献[13]中王水加高氯酸的方法消解样品。消解后样品固液分离,用纯水洗涤固相,将消解液和洗涤液合并量取体积。取少量溶液稀释后用原子吸收光谱

仪分析样品中金属离子浓度。

废印制电路板中各类金属总量为基板中金属量、浸提液中金属量和元器件中金属量之和。

2 结果与讨论

2.1 硝酸浓度与元器件脱落时间的关系

实验分别采用浓度为 1.11、1.60、2.19、2.73、3.30、4.55 mol/L 的硝酸溶液进行酸浓度选择实验,元器件脱落时间分别为 800、540、350、240、135、60 min。实验中发现,当硝酸浓度为 3.30 mol/L 和 4.55 mol/L 时,废印制电路板上部分塑料、橡胶在酸作用下碎成小块,与锡酸沉淀混合在一起导致锡酸回收困难。综合考虑反应时间和锡酸回收分离需求,实验中控制硝酸浓度在 2.73 mol/L 以下。

2.2 金属总量及分布规律

实验用 20 块电路板总质量为 9 798 g,元器件质量为 4 849.2 g,电阻电容质量为 371.8 g,基板质量为 4 077.8 g,浸提液中金属质量为 499.1 g。电阻电容因含有 PCBs 类物质,不能破碎回收其中的金属,实验中作为危废处理不进行研究。由上述结果计算可得,元器件占废印制电路板质量的 49.5%,其资源回收具有重要意义。基板占废印制电路板质量的 41.6%,低于元器件质量。表 1 为废印制电路板基板、浸提液和元器件中各金属量及分布对比。

表 1 废印制电路板中金属元素分布对照表

金属种类	Cu	Sn	Pb	Fe	Ni	Au	Ag	Cd	Cr	Mn	Pd	Pt
浸提液	13.266	272.773	173.993	24.957	14.115	0.000	0.032	0.000	0.004	0.054	0.000	0.000
元器件	1132.607	18.786	6.671	575.484	26.981	0.343	0.048	0.237	45.593	2.691	0.035	0.210
基板	1031.875	13.461	5.534	6.251	0.901	0.428	0.024	0.000	0.098	0.147	0.000	0.000
合计	2177.749	305.020	186.198	606.693	41.998	0.771	0.104	0.237	45.695	2.892	0.035	0.210

g

(上接第 42 页)

参考文献

- [1] Onda A, Ochi T, Yanagisawa K. Hydrolysis of cellulose selectively into glucose over sulfonated activated-carbon catalyst under hydrothermal conditions[J]. *Top Catal*, 2009, 52: 801 - 807.
- [2] Suganuma S, Nakajima K, Kitano M, *et al.* Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 12787 - 12793.
- [3] Sun X, Li Y. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 597 - 601.
- [4] Qu Z P, Tang X L, Li X Y, *et al.* Degradation of methyl orange over

Fe²⁺ activated sulphonated carbon catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2009, 30(2): 142 - 146.

- [5] Miller G L. Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar[J]. *Analytical Chemistry*, 1959, 31(3): 426 - 428.
- [6] Takagaki A, Toda M, Okamura M, *et al.* Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid[J]. *Catalysis Today*, 2006, 116: 157 - 161.
- [7] Tsubouchi N, Xu C, Ohtsuka Y. Carbon crystallization during high-temperature pyrolysis of coals and the enhancement by calcium[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(5): 1119 - 1125.
- [8] Onda A, Ochi T, Yanagisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts[J]. *Green Chem*, 2008, 10: 1033 - 1037. ■