

酸性阳离子交换树脂催化降解 微晶纤维素的研究

王景芸^{1,2}, 刘美菊², 周明东², 张全³, 臧树良^{1,2*}

(1. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266580; 2. 辽宁石油大学, 辽宁 抚顺 113001;
3. 中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要:以自制3种酸性阳离子交换树脂为催化剂,对微晶纤维素进行了降解实验研究。考察了催化剂的种类及用量、反应温度、反应时间、加水量等条件对降解反应的影响。结果表明,阳离子交换树脂A对微晶纤维素具有较好的催化降解作用。在微波辅助加热条件下,以A树脂为催化剂,离子液体[Amim]Cl为溶剂,当催化剂与微晶纤维素质量比为1:1,反应温度为140~160℃,反应时间为20~40 min时,纤维素转化率可达到100%,同时总还原糖收率最高可达96.2%,葡萄糖收率最高可达78.6%。

关键词:阳离子交换树脂;纤维素;催化;总还原糖;葡萄糖

中图分类号:TQ353.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)03-0090-04

Cellulose degradation catalyzed by acidic cation exchange resin

WANG Jing-yun^{1,2}, LIU Mei-ju², ZHOU Ming-dong², ZHANG Quan³, ZANG Shu-liang^{1,2*}

(1. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum(East China), Qingdao 266580, China;

2. Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

3. Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001, China)

Abstract: Three kinds of self-made acidic cation exchange resins are used to catalyze the reaction of cellulose degradation. The effect of the type and dosage of catalysts, reaction temperature, time and the amount of water on the degradation of cellulose are studied in detail. The results indicate that resin A is an efficient catalyst for the degradation of cellulose. When resin A is used as catalyst and ionic liquid [Amim]Cl as solvent, the cellulose can be completely converted. The TRS and glucose yields can reach 96.2% and 78.6%, respectively, under the following conditions: 1:1 of *m*(MCC):*m*(cat), 140–160℃ of reaction temperature and 20–40 minutes of microwave-assisted heating.

Key words: cation exchange resin; cellulose; catalysis; total reduced sugar; glucose

木质纤维素的传统降解方法主要有酸降解法和酶降解法,但酸降解技术中存在对设备具有强腐蚀作用、产生大量废水等问题^[1-2],而纤维素酶成本较高,限制了其大规模工业应用^[3-4]。离子交换树脂作为一种固体催化剂,具有反应活性高,催化剂易于分离,环境友好等优点。已有文献报道,NKC-9等具有强酸性的磺酸树脂可催化果糖和葡萄糖转化为5-羟甲基糠醛(5-HMF)^[5-7]。Watanabe等^[8]曾以Dowex50WX8型离子交换树脂为催化剂,在离子液体[C₄mim]Cl中降解微晶纤维素,总还原糖和葡萄糖收率分别可达到76.3%及17.2%,对木屑的总还原糖收率为25.6%,葡萄糖收率为11.5%;赵宗保等^[9]则尝试了以NKC-9型阳离子交换树脂为催化剂,以离子液体[C₄mim]Cl为溶剂降解微晶纤维素,取得了一定效果。虽然NKC-9、Amberlyst-15树脂对纤维素降解具有一定的催化作用,但此类树

脂价格相对较为昂贵,生产成本较高。而其他一些价格相对低廉的732、D001、C100E型树脂尽管酸性较强,但耐热性较差。陈群等^[10-11]在苯环上引入卤素、硝基等吸电子基可降低磺酸基的热解速率,提高树脂的热稳定性。笔者以自制强酸性阳离子交换树脂为催化剂,以微波辅助加热促进反应进行,研究了微晶纤维素在离子液体介质中的降解反应行为,优化了选择性生成葡萄糖的反应条件,取得了良好的效果。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:FA2104N型电子天平,上海天平厂生产;SP-752PC型紫外可见分光光度仪,上海光谱仪器有限公司生产;NOVA-2S型单模微波合成仪,上海屹尧仪器科技发展有限公司生产;Agilent 1100系列

收稿日期:2014-10-21

基金项目:国家科技支撑计划项目(2012BAF03B02)

作者简介:王景芸(1979-),女,博士生,讲师,研究方向为生物质转化,wangjingyun0713@163.com;臧树良(1951-),博士,教授,博士生导师,研究方向为生物质转化,通讯联系人,024-56863837,slzang@lnu.edu.cn。

高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司生产。

试剂:1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐([Amim]Cl),兰州化物所生产;对氯苯乙烯(Aladdin,97%)、二乙烯基苯(Aladdin,55%二乙烯基苯,45%乙基苯乙烯)、聚乙二醇400、过氧化苯甲酰(BPO)、甲苯、聚乙烯醇、发烟硫酸(50%)、3,5-二硝基水杨酸(DNS)、重苯酚、酒石酸钾钠、微晶纤维素、氢氧化钠、葡萄糖(国药集团化学试剂有限公司生产,分析纯)。

1.2 酸性阳离子交换树脂的合成

将10 g质量比为9:1的对氯苯乙烯和二乙烯基苯混合,用10%的NaOH溶液洗涤2次,脱去其中阻聚剂。然后加入10 g体积比为1:1的甲苯和聚乙二醇400及0.1 g BPO。向烧瓶中加入50 mL质量分数为1%的氯化钠水溶液,再加入0.5 g聚乙烯醇和0.25 g明胶作分散剂,在40℃高速搅拌。将混合单体加入反应瓶,调整搅拌速度使油珠粒度均匀且大小合适,依次升温至60℃保温2 h,80℃保温5 h,回流3 h,冷却后将固体过滤、洗涤、烘干。用丙酮提取10 h,烘干,筛分出0.3~0.8 mm的颗粒,即得交联度为10%的大孔聚合物微球。用此法还可制得交联度为15%的大孔微球和交联度为7%的凝胶型微球。

分别将上述3种树脂骨架用二氯乙烷溶胀,加入质量为树脂5倍的发烟硫酸,回流6 h后,滴加蒸馏水稀释浓硫酸。树脂用蒸馏水洗涤至中性,即得强酸性阳离子交换树脂A(大孔型,交联度为10%)、强酸性阳离子交换树脂B(大孔型,交联度为15%)、强酸性阳离子交换树脂C(凝胶型,交联度为7%)。

1.3 纤维素降解反应

取0.1 g微晶纤维素(MCC)加入到2 g离子液体[Amim]Cl中,在单模微波合成仪中于100℃加热

5 min,使微晶纤维素充分溶解于离子液体中,再加入催化剂和适量水,在微波合成仪中进行降解反应。反应结束后,反应液加水稀释,过滤,滤液采用DNS法进行总还原糖收率(TRS)分析^[12];析出的纤维素固体充分洗涤、干燥后称重,测定转化率。

纤维素降解后组分通过配备紫外检测器的液相色谱(HPLC)进行分析。实验所用色谱柱型号为Bio-Rad Aminex HPX-87H Ion exclusion(300 mm × 7.8 mm)色谱柱,控制柱温为65℃,以5 mmol/L的H₂SO₄溶液为流动相,控制流速为0.6 mL/min,每次进样量为20 μL,通过标准曲线计算反应生成的葡萄糖、5-HMF和甲酸等产物。

2 结果与讨论

纤维素降解过程是通过向C—O—C糖苷键部分插入一分子水,从而实现糖苷键的断裂。因此,在纤维素降解体系中加入一定量的水有利于降解反应的进行。此外,催化剂用量、反应时间、温度等条件对反应均具有影响。

2.1 不同阳离子交换树脂催化剂的催化效果

以离子液体[Amim]Cl为溶剂,分别以3种阳离子交换树脂作催化剂,比较不同催化剂对纤维素降解反应的影响,结果如表1所示。总体而言,3种离子交换树脂对纤维素降解均具有一定的降解效果,但催化效果也明显存在差异,其降解活性顺序为A>B>C。李华明等^[5]研究了影响酸性树脂催化活性的因素,结果表明,除酸性外,树脂的孔径及交联度对其催化活性均具有影响。A和B树脂属于大孔径磺酸树脂,C树脂属于凝胶树脂,具有大孔径的A和B树脂能够使纤维素聚合物分子较容易地进入孔道发生催化反应;同时,B树脂由于交联程度较高,分子结构较为致密而导致有效的催化活性位较少,故活性不及A树脂。

(上接第89页)

V₂O₅的浸出率,浸出温度对V₂O₅的浸出率影响较小;焙烧后的钒铬还原渣经3 mol/L NaOH在液固比为4:1,温度为70℃条件下浸出1 h,V₂O₅的浸出率大于92%,Cr₂O₃的浸出率小于6%。经酸性铵盐沉钒,回收钒铬还原渣中的钒,铬渣可另作他用。

参考文献

[1] 葛秉礼. 钒铬中和渣碱浸提钒及残渣冶炼铬钒合金工艺研究[J]. 铁合金,1990,6:39-43.

[2] Zeng L, Li Q G, Xiao L S. Extraction of vanadium from the leaching solution of stone coal using ion exchange resin[J]. Hydrometallurgy, 2009, 97(1): 194-197.

[3] 朱寿川. 还原一中和+蒸发浓缩工艺处理沉钒废水的工程应用[J]. 工业水处理, 2009, 29(9): 84-87.

[4] 闻诗祖, 杨明亮. 从钒铬还原渣中提取钒[J]. 上海金属(有色分册), 1988, 9(2): 38-43.

[5] 吴慎初. 从沉钒上层液中回收钒和铬[J]. 铁合金, 1990, 2: 35-39.

[6] 杨合, 毛林强, 薛向欣. 煅烧-碱浸法从钒铬还原渣中分离回收钒铬[J]. 化工学报, 2014, 65(3): 948-953.

[7] Chen Liang. Effects of pH and temperature on acidic ammonium salt precipitation of vanadate leaching solution[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2010, 34(6): 924-929. ■

表 1 不同阳离子交换树脂催化剂的催化效果

催化剂	转化率/%	TRS/%	葡萄糖收率/%
A	95.5	85.5	47.1
B	72.3	57.1	25.2
C	70.5	50.2	23.8

注:反应条件为微晶纤维素 0.1 g, 催化剂 0.1 g, [Amim]Cl 离子液体 2 g, 水 50 μ L, 降解温度为 140 $^{\circ}$ C, 反应时间为 20 min。

2.2 催化剂用量对降解反应的影响

以 A 树脂为催化剂, 考察催化剂用量对纤维素降解效果的影响, 结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 当催化剂与纤维素质量比小于 1 时, 转化率、TRS 和葡萄糖收率均明显降低, 因此在该条件下至少需要等量的 A 树脂催化剂才能保证纤维素的有效转化。

表 2 催化剂用量对纤维素降解效果的影响

$m(\text{resin}):m(\text{MCC})$	转化率/%	TRS/%	葡萄糖收率/%
1	95.5	85.5	47.1
0.8	85.4	74.9	26.3
0.4	72.2	65.6	23.6
0.2	63.4	51.5	20.5
0.1	52.9	49.1	20.3

注:反应条件为微晶纤维素 0.1 g, [Amim]Cl 离子液体 2 g, 水 50 μ L, 降解温度为 140 $^{\circ}$ C, 反应时间为 20 min。

2.3 反应温度对纤维素降解效果的影响

以 A 树脂为催化剂, 考察了纤维素在不同温度下的降解效果, 结果如表 3 所示。由表 3 可以看出, 当反应温度低于 130 $^{\circ}$ C 时, 转化率和 TRS 较低; 当反应温度达到 140 $^{\circ}$ C 时, 转化率和 TRS 均达到较高值; 当反应温度升至 160 $^{\circ}$ C 时, TRS 和葡萄糖收率最高, 分别为 91.7% 和 70.1%。而温度继续升高时, TRS 和葡萄糖收率均开始下降, 这是因为温度过高, 促进葡萄糖脱水转化的副反应发生, 有 5-HMF 生成。

表 3 反应温度对纤维素降解效果的影响

反应温度/ $^{\circ}$ C	转化率/%	TRS/%	葡萄糖收率/%	$w(5\text{-HMF})/\%$
120	10.2	4.1	—	—
130	27.8	15.3	6.3	—
140	95.5	85.5	47.1	3.1
150	100	86.1	52.0	5.1
160	100	91.7	70.1	5.4
170	100	78.0	52.1	6.8

注:反应条件为微晶纤维素 0.1 g, A 树脂 0.1 g, [Amim]Cl 离子液体 2 g, 水 50 μ L, 反应时间为 20 min。

2.4 反应时间对纤维素降解效果的影响

反应时间对纤维素降解效果的影响如表 4 所示。由表 4 可以看出, 当温度为 140 $^{\circ}$ C 时, 反应 40 min TRS 达到最高值(91.0%), 而葡萄糖的收率仅为 52.3%, 这说明在较低温度时, 纤维素充分降解时间较长, 且并不能高选择性地降解为葡萄糖; 随着反应温度的继续升高, 最佳反应时间逐渐缩短, 在 150 $^{\circ}$ C 时, 最佳反应时间为 30 min; 而当反应温度为 160 $^{\circ}$ C 时, 最佳反应时间继续缩短为 20 min, 葡萄糖收率可达 70.1%, 所得的 TRS 达到 91.7%。但实验发现, 当反应温度为 160 $^{\circ}$ C 时, 有黑色腐质生成, 且 5-HMF 和甲酸生成量增加, 故降解反应比较适合在 150 $^{\circ}$ C 条件下进行。

表 4 反应时间对纤维素降解效果的影响

反应温度/ $^{\circ}$ C	反应时间/min	转化率/%	TRS/%	葡萄糖收率/%	$w(5\text{-HMF})/\%$	$w(\text{甲酸})/\%$
140	10	67.3	53.3	38.5	0.9	—
	20	95.5	85.5	47.1	3.1	—
	30	91.6	88.3	48.4	5.7	—
	40	100	91.0	52.3	6.4	4.1
	50	100	89.6	43.4	7.2	5.2
	60	100	81.9	44.5	10.7	5.8
150	10	100	58.3	21.7	1.4	—
	20	100	86.1	52.0	5.1	2.1
	30	100	88.0	66.4	6.0	4.8
	40	100	55.2	39.8	7.0	5.0
	50	100	53.0	34.7	7.2	5.2
	60	100	46.4	29.2	8.0	6.9
160	10	100	74.8	54.3	5.7	—
	20	100	91.7	70.1	5.4	2.1
	30	100	84.2	48.9	8.4	6.3
	40	100	71.3	47.4	7.4	7.3
	50	100	73.7	45.5	6.4	11.2
	60	100	58.5	34.4	6.8	10.2

注:反应条件为微晶纤维素 0.1 g, A 树脂 0.1 g, [Amim]Cl 离子液体 2 g, 水 50 μ L。

2.5 加水量对降解效果的影响

实验中所加入的纤维素的量按葡萄糖单体计算约为 0.6 mmol, 理论上讲把纤维素分子彻底水解为葡萄糖需要 110 μ L(0.6 mmol) 水。加水量对纤维素降解效果的影响如表 5 所示。从表 5 可以看出, 当加水量为 70 μ L 时, 葡萄糖收率均达到最大值(78.6%), 说明加水量达到了纤维素有效水解生成

葡萄糖的最佳条件。实验反应体系中除了额外加入的水以外,A树脂催化剂也含有一定量的水;此外,反应过程中所发生的糖脱水的一些副反应同样可为纤维素水解反应提供一定量的水分子,因此实验中不需要添加理论加水量就可满足纤维素充分水解条件。而加水量过大则会影响纤维素在离子液体中的溶解度,导致了纤维素的析出,从而降低了水解效率。

表5 加水量对纤维素降解效果的影响

加水量/ μL	转化率/%	TRS/%	葡萄糖收率/%
—	73.0	61.9	34.8
10	88.7	77.4	36.0
30	93.2	76.6	49.8
50	100	88.0	66.4
70	100	89.6	78.6
90	98.7	87.0	71.8
110	90.0	81.3	70.3
130	87.3	76.4	71.2

注:反应条件为微晶纤维素0.1 g,A树脂0.1 g,[Amim]Cl离子液体2 g,反应时间为30 min,温度为150℃。

2.6 催化剂的重复使用

催化反应后,将树脂过滤、水洗,然后交替的在4%的盐酸、5%的NaOH溶液中浸泡4 h,重复3次,烘干后重复使用。以再生的A树脂为催化剂,加入70 μL 水,在150℃降解微晶纤维素,反应时间为30 min,考察再生催化剂的催化效果,结果如表6所示。由表6可以看出,催化剂重复使用8次后仍保持一定的催化活性,葡萄糖收率可维持在30%以上,表明催化剂具有较高的稳定性。

表6 催化剂重复使用

使用次数	转化率/%	TRS/%	葡萄糖收率/%
1	100	89.5	78.5
2	98.6	85.8	74.6
3	98.9	86.7	74.9
4	92.6	79.2	64.6
5	86.6	75.6	59.9
6	85.5	72.4	54.3
7	74.8	52.5	41.8
8	65.6	48.9	32.8

3 结论

以自制强酸性阳离子交换树脂为催化剂,以离子液体[Amim]Cl为溶剂,考察了微晶纤维素的降解效果。在微波辅助加热条件下,系统研究了催化

剂的种类及用量、反应温度、反应时间、体系加水量等条件对降解反应的影响。实验结果表明,大孔强酸性阳离子交换树脂A对纤维素具有明显的催化效果。当催化剂与微晶纤维素质量比为1:1,反应温度为140~160℃之间,反应时间为20~40 min,加水量为70 μL 时,纤维素转化率可达100%,总还原糖收率最高可达96.2%,葡萄糖收率最高可达78.6%。由于纤维素降解过程中可能发生多种副反应,反应过程对各个条件均较为敏感,因此找出不同条件的作用规律至关重要。为树脂催化纤维素转化制糖技术提供了有用的基础数据,取得了预期效果。

参考文献

- [1] Tadesse H, Luque R. Advances on biomass pretreatment using ionic liquids: An overview [J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 3913–3929.
- [2] Zhang Qing-hua, Zhang Shi-guo, Deng You-quan. Recent advances in ionic liquid catalysis [J]. *Green Chem*, 2011, 13: 2619.
- [3] Bose S, Armstrong D W, Petrich J W. Enzyme-catalyzed hydrolysis of cellulose in ionic liquids: A green approach toward the production of Biofuels [J]. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 8221–8227.
- [4] Auxenfans T, Buchoux S, Djellab K, et al. Mild pretreatment and enzymatic saccharification of cellulose with recycled ionic liquids towards one-batch process [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 90: 805–813.
- [5] Li Yuan, Liu Hui, Song Chang-hua, et al. The dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural efficiently catalyzed by acidic ion-exchange resin in ionic liquid [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 133: 347–353.
- [6] 吕秀阳, 彭新文, 卢崇兵, 等. 强酸性树脂催化下六元糖降解反应动力学 [J]. *化工学报*, 2009, 60(3): 634–640.
- [7] 杜芳, 漆新华, 徐英钊, 等. 离子液体中树脂催化转化果糖为5-羟甲基糠醛 [J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31: 548–552.
- [8] Watanabe H. The study of factors influencing the depolymerisation of cellulose using a solid catalyst in ionic liquids [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2010, 80: 1168–1171.
- [9] Zhang Z, Zhao Z K. Solid acid and microwave-assisted hydrolysis of cellulose in ionic liquids [J]. *Carbohydrate Research*, 2009, 344(15): 2069–2072.
- [10] 孙富安, 郭一, 张益峰, 等. 氯代苯乙烯-二乙烯基苯强酸性阳离子交换树脂的合成与应用 [J]. *化工进展*, 2007, 26(2): 242–245.
- [11] 何明阳, 陈群. 对氟苯乙烯-二乙烯基苯强酸性阳离子交换树脂的合成及其热稳定性研究 [J]. *离子交换与吸附*, 2002, 18(2): 119–124.
- [12] Magdi E G, Zhang Yue, Li Xin-da, et al. Current status of applications of ionic liquids for cellulose dissolution and modifications: Review [J]. *Inter Engi Sci Tech*, 2012, 4(7): 3556–3571. ■