

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2022.05.005

杂多酸催化微晶纤维素水解制备葡萄糖

温 哲, 曹 菲, 刘宗辉, 薛 冰

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以磷钨酸、磷钼酸和硅钨酸 3 种典型 Keggin 型杂多酸为催化剂, 考察其对微晶纤维素在水热条件下水解制备葡萄糖反应的催化性能。杂多酸催化作用下, 微晶纤维素水解主要生成葡萄糖、果糖、5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸和甲酸等产物。以葡萄糖收率和选择性为评价标准, 杂多酸催化性能从大到小为磷钨酸, 硅钨酸, 磷钼酸, 与其酸强度顺序一致。磷钨酸催化体系中, 适中的反应温度、较短的反应时间及较多的催化剂用量有利于葡萄糖的生成。磷钨酸催化纤维素水解的最佳反应条件为: 磷钨酸用量 0.7 mmol, 反应温度 170 °C, 反应时间 4 h。葡萄糖收率最大为 34.7%, 选择性为 57.5%。采用乙醚萃取法从液相产物中回收磷钨酸循环使用, 其催化性能基本保持稳定。

关键词: 微晶纤维素; 水解; 杂多酸; 葡萄糖; 磷钨酸

中图分类号: TQ 352.67

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2022)05-0030-09

Hydrolysis of Microcrystalline Cellulose into Glucose over Heteropolyacid Catalysts

WEN Zhe, CAO Fei, LIU Zonghui, XUE Bing

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The hydrolysis of cellulose into glucose over heteropolyacid catalysts with Keggin structure including $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$ and $H_4SiW_{12}O_{40}$ were investigated under hydrothermal conditions. Microcrystalline cellulose was mainly converted into glucose, fructose, 5-hydroxymethylfurfural, levulinic acid and formic acid. The catalytic performance of three heteropolyacid catalysts in terms of glucose yield and selectivity were in order of $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$, which was consistent with the order of acid strength in three heteropolyacid catalysts. Stronger acidity, moderate reaction temperature and shorter reaction time are favorable for the hydrolysis of cellulose into glucose. The optimal reaction conditions over $H_3PW_{12}O_{40}$ should be $H_3PW_{12}O_{40}$ dosage of 0.7 mmol at 170 °C for 4 h.

收稿日期: 2022-02-05。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21878027); 江苏省高校自然科学基金重大资助项目(18KJA150001, 19KJA430003); 江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心资助项目(ACGM2020-08)。

作者简介: 温哲(1989—), 女, 河北邢台人, 博士, 讲师。E-mail: wenzhe@cczu.edu.cn

引用本文: 温哲, 曹菲, 刘宗辉, 等. 杂多酸催化微晶纤维素水解制备葡萄糖[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(5): 30-38.

The maximum glucose yield reached 34.7% with selectivity of 57.5%. The $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ catalyst could be readily separated from the hydrolysate by extraction with diethyl ether for reuse and remained good catalytic activity during recycle tests.

Key words: microcrystalline cellulose; hydrolysis; heteropolyacid catalysts; glucose; $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

随着化石资源的逐渐枯竭和温室效应的日益加剧,以生物质为原料制备生物液体燃料和生物基化学品,成为当前能源化工领域的研究热点^[1-3]。常见的非食用植物生物质主要包括纤维素、木质素和半纤维素,其中纤维素是自然界中含量最多、分布最广的非食用可再生碳源,占植物界碳含量的40%~50%^[4-7]。植物通过光合作用固定的太阳能大多储存在纤维素中,纤维素相关转化技术的研究与发展具有重要的战略意义和广阔的发展前景^[8]。

纤维素是由 β -D-吡喃式葡萄糖基单元通过 β -1,4糖苷键连接起来的,具有线性结构的高分子化合物^[9],纤维素大分子中大量的氢键导致纤维素呈现具有高结晶度的超分子结构,其物理和化学性质相当稳定,难溶于水和大多数有机溶剂,因而实现纤维素的降解转化往往需要苛刻的反应条件,这是阻碍纤维素工业化应用的主要因素^[10]。纤维素水解制备葡萄糖是实现纤维素高效利用的关键过程,也是纤维素生物炼制的切入点^[11]。在酸性条件下, β -1,4糖苷键断裂,纤维素大分子的聚合度下降,完全水解时可生成葡萄糖^[12]。无机酸被广泛应用于纤维素水解反应中,作为均相催化剂,无机酸表现出很好的催化活性,且具有原料廉价和工艺简单等优点,但此过程中存在产物分离困难、无机酸重复使用性差、反应器易腐蚀及需对酸性废液进行回收处理等弊端^[13]。与液体酸相比,固体酸具有产物易分离、催化剂可重复使用、对反应器无腐蚀及过程无污染等优点^[14],因此在纤维素水解反应中得到广泛的关注和研究。

杂多酸是由杂原子(P, Si, Fe, Co等)和多原子(Mo, W, V, Nb, Ta等)按一定的结构通过氧原子配位桥联组成的含氧多元酸,是强度均匀的质子酸^[15]。杂多酸具有很高的催化活性,其结构确定、催化性能可调、热稳定性良好,可用于均相和非均相催化反应体系^[16]。磷钨酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)、磷钼酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$)、硅钨酸($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$)和硅钼酸($\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$)是常见的典型Keggin型杂多酸,具有酸强度高、质子流动性好、极性分子吸附在杂多酸的体相等特点,Keggin型杂多酸作为固体酸的催化性能主要取决于其在反应体系中的酸强度^[17]。SHIMIZU等^[18]研究了 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化纤维素水解的反应,结果表明, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 的催化性能优于 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 和常规的稀硫酸,170℃条件下反应2h,葡萄糖收率和选择性分别为15%和83%,纤维素转化率为18%。该课题组同时考察了Brønsted酸的酸强度对水解过程的影响,结果表明,酸性更强的Brønsted酸有利于纤维素中 β -1,4糖苷键的水解。TIAN等^[19]考察了水热条件下 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 催化纤维素水解反应的催化性能, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 用量为0.09mmol,180℃条件下反应2h,葡萄糖收率为50.5%,葡萄糖选择性为90.4%,实验结果表明,较高的反应温度有利于纤维素的转化,但不利于葡萄糖的高选择性生成。DENG等^[20]考察了 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 对于纤维素在甲醇和乙醇中醇解反应的催化性能, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 在甲醇和乙醇中的催化活性显著高于在水中的催化活性,且 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 表现出更好的催化活性,纤维素的主要醇解产物分别是甲基葡萄糖苷和乙基葡萄糖苷。甲醇体系中,195℃条件下反应30min,甲基葡萄糖苷收率最高,为57%;乙醇体系中,180℃条件下反应15min,乙基葡萄糖苷收率达到最高,为63%。在此基础上,杂多酸和Ru/C的复合双功能催化剂体系被广泛应用于纤维素高选择性转化制备己糖醇和乙二醇的反应中,在此串联反应过程中,杂多酸对纤维素水解生成葡萄糖这一步反应表现出很好的催化活性^[21-25]。与传统的固体酸相比,杂多酸易溶于水和有机溶剂,体相中的杂多离子之间存在空隙可供极性小分子进出,具有均相催化反应的特点。此外,杂多酸

在催化反应中表现出良好的重复使用性,作为环境友好的固体酸催化剂,杂多酸具有重大的研究价值和广阔的应用前景。

研究考察了 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 和 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ 3 种典型的 Keggin 型杂多酸对微晶纤维素水解制备葡萄糖反应的催化性能。以纤维素转化率和葡萄糖收率为考察指标,考察反应时间、反应温度及催化剂用量等反应条件参数对磷钨酸催化性能的影响,优化反应条件,同时考察了磷钨酸的重复使用性。

1 实验部分

1.1 实验试剂

微晶纤维素(粒径 $\leq 25\ \mu\text{m}$)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,110 °C干燥 20 h 备用;磷钨酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 20.5\text{H}_2\text{O}$)、磷钼酸($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$)和硅钨酸($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$)均为分析纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司;0.01 mol/L 的 H_2SO_4 标准溶液,购自天津市元立化工有限公司,使用前稀释至 0.005 mol/L,作为高效液相色谱的流动相。

1.2 催化剂表征

采用美国 Thermo Nicolet 公司生产的 Nexus-870 型红外光谱仪对杂多酸催化剂进行 FT-IR 光谱分析,检测器为 DTGS,将催化剂样品与色谱级 KBr 按 1 : 100 的质量比混合研磨后压片测样,仪器分辨率为 $4\ \text{cm}^{-1}$,扫描次数为 32 次,波数范围为 $400\sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 。采用美国麦克公司生产的 Auto Chem II 2920 化学吸附仪对催化剂样品进行 NH_3 -TPD 分析,先对催化剂样品进行干燥预处理,然后在 50 mL/min 的 NH_3/He 混合气中使催化剂样品吸附至饱和,最后在 50 mL/min 的 He 气氛中,以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $50\ ^\circ\text{C}$ 升温至 $700\ ^\circ\text{C}$,采用 TCD 检测器检测脱附的气体。

1.3 催化剂活性评价

实验过程中,称取 1 g 微晶纤维素、设定量的杂多酸催化剂(0.1~0.9 mmol)和 100 mL 去离子水加入到内体积为 300 mL 的 MS-250H-C276 型机械搅拌高压反应釜中,密封后用 N_2 置换反应釜内空气,开启搅拌,设置转速为 650 r/min,加热至设定的反应温度(160, 170, $180\ ^\circ\text{C}$),保持一定的反应时间(4~8 h)。反应结束后,将反应釜放入冰水浴中快速冷却至室温,取出反应混合物,过滤得到液体产物和未反应的纤维素残渣。将未反应的纤维素残渣在 $120\ ^\circ\text{C}$ 条件下真空干燥并称量。微晶纤维素转化率(C)的计算式为

$$C = \frac{m_{\text{ce}} - m_{\text{re}}}{m_{\text{ce}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C 为微晶纤维素转化率,%; m_{ce} 为初始加入的微晶纤维素固体质量, g; m_{re} 为反应完后回收的纤维素残渣质量, g。

1.4 产物分析

采用配置有 Bio-Rad Aminex HPX-87C 糖分析柱(柱长 300 mm,直径 7.8 mm,订货号 125-0095)和示差检测器的 Agilent 1200 高效液相色谱对水解所得的液体产物进行定性定量分析。高效液相色谱的分析条件为:进样量为 $10\ \mu\text{L}$,流动相为 0.005 mol/L 的 H_2SO_4 溶液,流速为 0.5 mL/min,柱温为 $65\ ^\circ\text{C}$ 。在此分析条件下,葡萄糖、果糖、甲酸、乙酰丙酸、5-羟甲基糠醛等几种主要的水解

产物的保留时间分别为 11.8, 13.6, 20.1, 21.9, 41.6 min。采用标准曲线法对水解产物进行定量分析, 水解产物收率 (Y) 和选择性 (S) 的计算式为:

$$Y = \frac{n_p}{n_{ce}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S = \frac{Y}{C} \times 100\% \quad (3)$$

式中: Y 为目标产物的收率, %; n_p 为目标产物中碳原子的物质的量, mol; n_{ce} 为初始加入的微晶纤维素中碳原子的物质的量, mol; S 为目标产物的选择性, %。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 杂多酸催化剂的 FT-IR 分析

图 1 为磷钨酸、硅钨酸和磷钼酸 3 种杂多酸催化剂的红外光谱。磷钨酸的红外谱图中, $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰对应于 PO_4 四面体中的 P—O(连接 P 和 W 的内氧)的不对称伸缩振动, 982 cm^{-1} 处的特征吸收峰对应于 WO_6 八面体中 W—O(端氧)的伸缩振动, 890 cm^{-1} 和 797 cm^{-1} 处的特征吸收峰则分别对应于 W—O(边氧)和 W—O(角氧)的伸缩振动, 这 4 个特征吸收峰为具有典型 Keggin 结构的 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的特征吸收峰; 硅钨酸的红外谱图中, $980, 925, 880, 780\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰为 Keggin 型 $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ 的特征吸收峰, 分别对应于 W—O(端氧), Si—O, W—O(边氧)—W, W—O(角氧)—W 的伸缩振动; 磷钼酸的红外谱图中, 同样表现出 Keggin 型 $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的特征吸收, $1\ 063, 961, 869, 779\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰, 分别对应于 P—O, Mo—O(端氧), Mo—O(边氧)—Mo, Mo—O(角氧)—Mo 的伸缩振动。红外结果表明, 3 种杂多酸催化剂均为典型的 Keggin 结构, 理论上均有较好的酸催化性能^[26]。

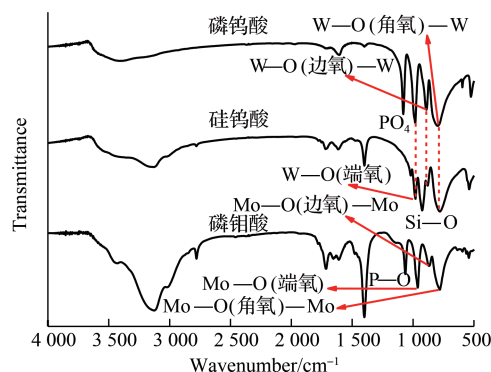


图 1 杂多酸的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra of the heteropolyacid catalysts

2.1.2 杂多酸催化剂的 NH_3 -TPD 分析

图 2 为磷钨酸、硅钨酸和磷钼酸 3 种杂多酸催化剂的 NH_3 -TPD 图。由图 2 可知, 3 种杂多酸催化剂的酸强度由大到小为磷钨酸, 硅钨酸, 磷钼酸。磷钨酸的 NH_3 -TPD 图中, 在 $563\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 处分别存在大量的极强酸位和极少量的弱酸位, 根据峰面积进行积分计算, 磷钨酸中极强酸位和弱酸位的酸量分别为 2.39 mmol/g 和 0.36 mmol/g 。硅钨酸的酸强度和酸量均略低于磷钼酸, 在 $528\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $562\text{ }^\circ\text{C}$ 处存在强酸位, 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 处存在极少量的弱酸位, 其中强酸位和弱酸位的酸量分别为 1.81 mmol/g 和 0.35 mmol/g 。磷钼酸的酸强度明显低于磷钨酸和

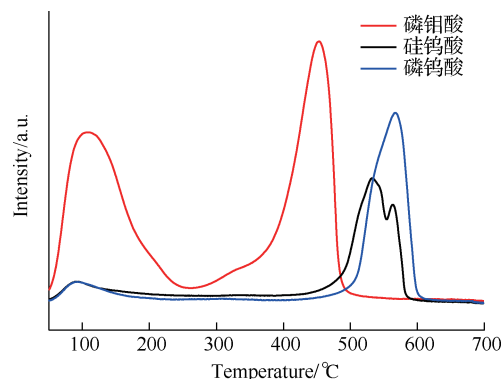


图 2 杂多酸的 NH_3 -TPD 图

Fig.2 NH_3 -TPD profiles of the heteropolyacid catalysts

硅钨酸, 在 455 °C 处存在大量的强酸位, 其酸量为 3.59 mmol/g, 在 100 °C 存在一个较强的吸收峰, 但此处吸收峰与磷钨酸中结晶水的热重脱除峰发生重叠, 因此不能把 100 °C 处的吸收峰全部归属于 NH_3 的脱除, 因此无法根据曲线的峰面积积分结果来直接计算磷钨酸中弱酸位的酸量。

2.2 杂多酸催化纤维素水解反应活性评价

酸性催化剂作用下, 纤维素发生水解反应生成葡萄糖, 葡萄糖在酸性水热条件下会进一步转化生成 5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸和甲酸等副产物^[27]。杂多酸易溶于水, 在水相中其催化纤维素水解的本质为质子酸催化, 本研究中杂多酸催化纤维素水解的主要产物是葡萄糖, 同时在水解产物中检测到少量的果糖、5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸和甲酸等副产物。

在催化剂用量为 0.7 mmol 和反应温度为 170 °C 条件下反应 4 h, 3 种杂多酸对纤维素水解反应的催化性能如图 3 所示。在未加催化剂的反应体系中, 纤维素转化率仅为 9.2%, 其中葡萄糖收率仅为 0.9%。在反应体系中加入杂多酸催化剂后, 纤维素转化率和葡萄糖收率及选择性均有明显提升, 说明杂多酸可以有效促进纤维素水解反应的发生。磷钨酸对纤维素水解反应表现出最好的催化活性, 所得纤维素转化率为 60.3%, 葡萄糖收率和选择性分别为 34.7% 和 57.5%。硅钨酸的催化活性略低于磷钨酸, 相同反应条件下, 纤维素转化率为 59.7%, 葡萄糖收率和选择性分别为 30.3% 和 50.8%。磷钼酸的催化活性远低于磷钨酸和硅钨酸, 所得纤维素转化率为 45.5%, 但葡萄糖收率和选择性仅分别为 5.3% 和 11.6%, 其原因可能是磷钼酸的酸性较弱, 纤维素部分水解主要生成二糖、三糖和低聚糖。综上, 3 种杂多酸催化剂对纤维素水解反应的催化性能由强到弱为磷钨酸, 硅钨酸, 磷钼酸, 与其酸强度顺序一致^[28]。

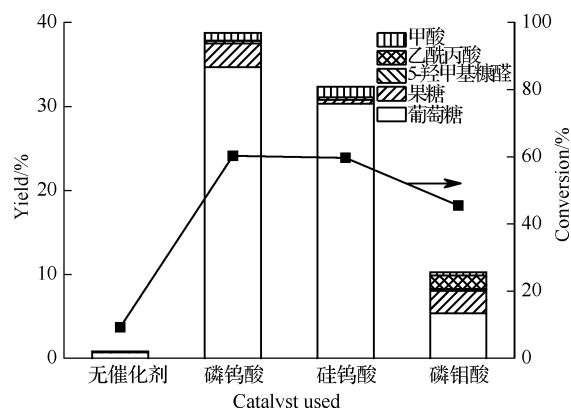


图3 杂多酸催化纤维素水解反应的催化性能

Fig.3 Catalytic performance of the heteropolyacid catalysts

2.3 磷钨酸催化纤维素水解反应条件优化

以催化性能最好的磷钨酸作为催化剂, 考察反应温度、反应时间和催化剂用量等条件参数对纤维素水解反应的影响, 优化反应条件。磷钨酸催化下, 纤维素发生水解反应主要生成葡萄糖、果糖及少量的 5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸和甲酸等。

2.3.1 反应温度对催化性能的影响

在磷钨酸用量 0.7 mmol 和反应时间 6 h 的条件下, 分别考察磷钨酸在 160, 170, 180 °C 时催化纤维素水解反应的性能, 探究反应温度对催化性能的影响。如图 4 所示, 反应温度对纤维素转化率有显著的影响, 反应温度从 160 °C 升高至 180 °C 时, 纤维素转化率由 44.1% 显著提升至 87.0%。随反应温度的升高, 葡萄糖收率呈现先升高后降低的趋势,

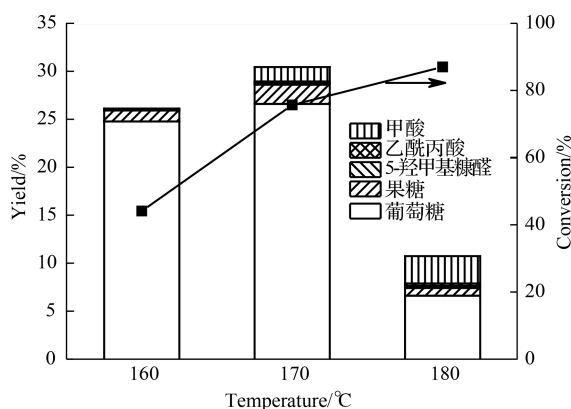


图4 反应温度对磷钨酸催化性能的影响

Fig.4 Effect of reaction temperature on the catalytic activity of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

反应温度从 160 °C 升高至 170 °C 时,葡萄糖收率由 24.8% 提高至 26.6%,但当反应温度进一步升高至 180 °C 时,葡萄糖收率骤降至 6.6%,此时葡萄糖选择性仅为 7.6%。随反应温度的升高,水解产物中果糖收率呈现与葡萄糖收率一致的先升后降趋势,170 °C 时果糖收率达到最高,为 2.0%。5-羟甲基糠醛收率、乙酰丙酸收率和甲酸收率则随反应温度的升高呈现单一上升趋势,说明升高反应温度一方面促进纤维素水解生成葡萄糖的反应,另一方面也促进葡萄糖进一步转化生成小分子副产物的反应。同时,在高温酸性水热条件下,葡萄糖分子易发生聚合反应生成高效液相色谱无法检测的聚合副产物。因此在较高的反应温度下,纤维素转化率显著提升,但葡萄糖收率却明显降低。170 °C 条件下,纤维素转化率为 75.7%,此时有效水解产物的总收率最高,为 30.4%,其中葡萄糖收率为 26.6%,因此选择 170 °C 为最佳的反应温度,适当提高反应温度有利于促进纤维素水解生成葡萄糖。

2.3.2 反应时间对催化性能的影响

在反应温度 170 °C 和磷钨酸用量 0.7 mmol 的条件下,分别考察磷钨酸在反应时间为 4~8 h 时催化纤维素水解反应的性能,探究反应时间对催化性能的影响。如图 5 所示,随着反应时间的延长,纤维素转化率呈现先上升后稳定的趋势,反应时间从 4 h 延长至 7 h 时,纤维素转化率从 60.3% 提高至 79.6%,进一步延长反应时间,纤维素转化率无明显提升。随着反应时间的延长,葡萄糖收率呈单一降低趋势,由 4 h 时的 34.7% 降低至 8 h 时的 22.8%,选择性由 57.5% 降低至 28.7%;果糖收率和 5-羟甲基糠醛收率呈现先升高后降低的趋势,在反应时间为 5 h 时均达到最高,分别为 3.6% 和 1.2%;反应时间较短时,在水解产物中仅检测到极少量的乙酰丙酸和甲酸,随反应时间延长,2 种产物的收率有所提高。由以上结果可知,延长反应时间有利于纤维素的转化,但不利于得到高收率的葡萄糖,其原因是高温酸性条件下,葡萄糖分子易分解生成小分子副产物,同时也会发生聚合反应生成高效液相色谱无法检测的聚合副产物^[29]。

2.3.3 催化剂用量对催化性能的影响

在反应温度 170 °C 和反应时间 6 h 的条件下,分别考察磷钨酸用量为 0.1~0.9 mmol 时催化纤维素水解反应的性能,探究催化剂用量对催化性能的影响。如图 6 所示,催化剂用量对纤维素水解反应的影响十分显著,随着催化剂用量的增加,纤维素转化率显著提高,由 0.1 mmol 时的 28.5% 显著提升至 0.9 mmol 时的 82.3%,葡萄糖收率则由 5.7% 升高至 27.1%,其原因是磷钨酸能溶于水释放出质子, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 发生部分水解也可以产生质子,质子本身提供的 Brønsted 酸性位是催化纤维素水解生成葡萄糖的关键催化活性位,随着催化剂用量的增加,反应体系中质子浓度越高,越有利于葡萄糖的生成^[30]。但反应体系中酸性增强也会促进副反应的

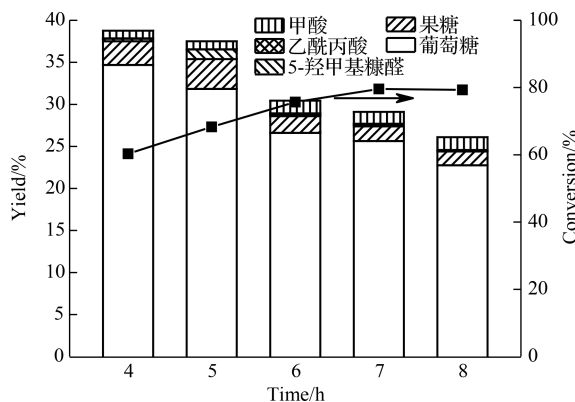


图5 反应时间对磷钨酸催化性能的影响

Fig.5 Effect of reaction time on the catalytic activity of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

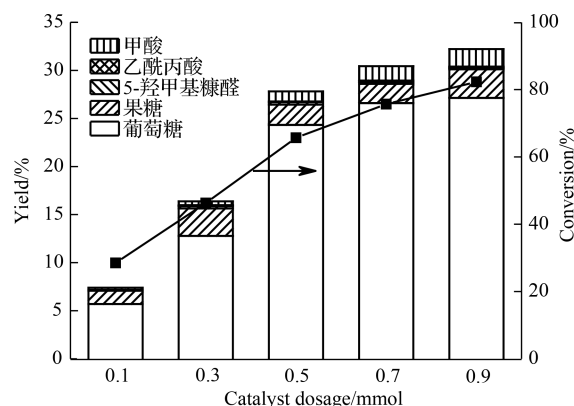


图6 催化剂用量对磷钨酸催化性能的影响

Fig.6 Effect of catalyst dosage on the catalytic activity of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

发生,造成葡萄糖选择性的下降。催化剂用量从 0.7 mmol 增加至 0.9 mmol 时,葡萄糖收率仅由 26.6%增至 27.1%,说明 0.7 mmol 催化剂已为本体系中纤维素水解生成葡萄糖的反应提供了足够多的催化活性位,继续增加催化剂用量对提高葡萄糖收率意义不大。5-羟甲基糠醛收率随催化剂用量增加呈现先上升后降低的趋势,在催化剂用量为 0.5 mmol 时收率最高,仅为 0.3%,乙酰丙酸收率和甲酸收率随催化剂用量的增加而提高,其原因是 5-羟甲基糠醛在高温酸性水热条件下不稳定,分解生成乙酰丙酸和甲酸。由以上结果可知,通过调节催化剂的用量调控反应体系的酸性,可以有效调节纤维素水解产物的分布。

综上,反应温度、反应时间和催化剂用量等参数对于磷钨酸催化纤维素水解反应的催化性能有显著的影响,较高的反应温度、较长的反应时间及较多的催化剂用量有利于纤维素的转化。但过高的反应温度不利于葡萄糖的高收率和高选择性生成,其原因是葡萄糖在高温水溶液中会进一步分解生成 5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸和甲酸等小分子副产物;过长的反应时间同样会导致葡萄糖收率和选择性的降低,其原因是反应过程中生成了小分子副产物和聚合副产物;提高催化剂用量有利于葡萄糖的生成,但催化剂用量过大时,对葡萄糖收率的提高效果有限,且会促进副反应的发生,导致葡萄糖的选择性下降。本研究中磷钨酸催化纤维素水解反应的最佳反应条件为:反应温度 170 °C,反应时间 4 h,催化剂用量 0.7 mmol,此时纤维素转化率为 60.3%,葡萄糖收率和选择性分别为 34.7%和 57.5%。

2.4 催化剂的重复使用性能

水解反应后,用乙醚从液体产物中萃取出磷钨酸,蒸除乙醚后得到回收的磷钨酸催化剂,120 °C 条件下真空干燥 10 h,再次用于催化纤维素水解反应,在催化剂用量为 0.7 mmol、反应温度为 170 °C 的条件下反应 6 h,考察磷钨酸的重复使用性能。由图 7 可知,3 次循环使用后,磷钨酸的催化性能略有下降,但总体保持较好的稳定性,第 3 次循环使用中,纤维素转化率由 75.7%下降至 71.9%,葡萄糖收率由 26.6%略降至 24.5%,其主要原因是在磷钨酸催化剂回收过程中存在质量损失,造成催化性能的下降,2 次回收处理导致催化剂的质量损失分别为 8.8%和 9.4%。

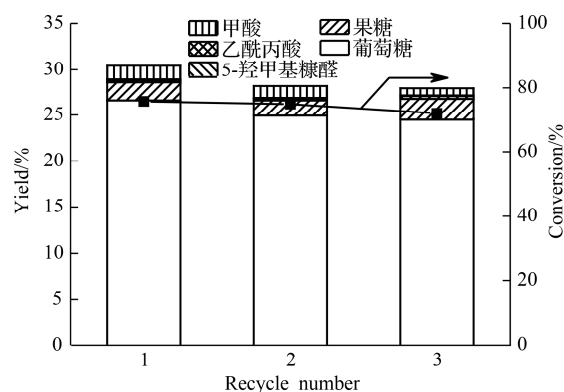


图 7 磷钨酸的重复使用性

Fig.7 Reusability of $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

3 结 论

杂多酸催化作用下,纤维素水解主要生成葡萄糖,以及少量的果糖、5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸和甲酸等副产物。以葡萄糖收率和选择性为考察指标,3 种杂多酸催化剂对纤维素水解反应的催化性能由强到弱为磷钨酸,硅钨酸,磷钼酸,与其酸强度顺序一致。对磷钨酸催化纤维素水解的反应条件进行优化,结果表明较高的反应温度、较长的反应时间及较多的催化剂用量有利于纤维素的转化,而适中的反应温度、较短的反应时间和较多的催化剂用量则有利于葡萄糖的高收率及高选择性生成。磷钨酸催化纤维素水解反应的最佳条件为:反应温度 170 °C,反应时间 4 h,催化剂用量 0.7 mmol,此时葡萄糖收率和选择性达到最高,分别为 34.7%和 57.5%,纤维素转化率为 60.3%。磷钨酸在循环使用过程中表现出较好的稳定性,3 次循环使用后催化性能仅有轻微下降,其原因是催化剂回收过程中存在少量质量损失。

参考文献:

- [1] YAMAGUCHI A, MIMURA N, SHIRAI M, et al. Cascade utilization of biomass: strategy for conversion of cellulose, hemicellulose, and lignin into useful chemicals[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(12): 10445-10451.
- [2] LUO X L, LI Y D, GUPTA N K, et al. Protection strategies enable selective conversion of biomass[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2020, 59(29): 11704-11716.
- [3] 徐忠, 宁艳春, 严生虎, 等. 磷酸钠组合氧气预处理提高玉米秸秆酶解糖化效率[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2021, 33(3): 65-74.
- [4] HAN X W, GUO Y, LIU X H, et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass into hydrocarbons: a mini review[J]. *Catalysis Today*, 2019, 319: 2-13.
- [5] WANG C G, ZHANG X H, LIU Q, et al. A review of conversion of lignocellulose biomass to liquid transport fuels by integrated refining strategies[J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 208: 106485.
- [6] MA J P, SHI S, JIA X Q, et al. Advances in catalytic conversion of lignocellulose to chemicals and liquid fuels[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 36: 74-86.
- [7] 卿青, 郭琪, 周琳琳, 等. SnCl_4 催化玉米芯高效制备乙酰丙酸的工艺研究[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2018, 30(2): 14-22.
- [8] MASCAL M, NIKITIN E. Direct, high-yield conversion of cellulose into biofuel[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(41): 7924-7926.
- [9] BESSON M, GALLEZOT P, PINEL C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(3): 1827-1870.
- [10] DENG W P, ZHANG H X, XUE L Q, et al. Selective activation of the C—O bonds in lignocellulosic biomass for the efficient production of chemicals[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(9): 1440-1460.
- [11] RINALDI R, SCHÜTH F. Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery schemes[J]. *ChemSusChem*, 2009, 2(12): 1096-1107.
- [12] SHROTRI A, TANKSALE A, BELTRAMINI J N, et al. Conversion of cellulose to polyols over promoted nickel catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2012, 2(9): 1852-1858.
- [13] HUANG H, DENARD C A, ALAMILLO R, et al. Tandem catalytic conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural with an immobilized enzyme and a solid acid[J]. *ACS Catalysis*, 2014, 4(7): 2165-2168.
- [14] HUANG Y B, FU Y. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(5): 1095-1111.
- [15] VILCOCQ L, CASTILHO P C, CARVALHEIRO F, et al. Hydrolysis of oligosaccharides over solid acid catalysts: a review[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(4): 1010-1019.
- [16] ZHAO S, CHENG M X, LI J Z, et al. One pot production of 5-hydroxymethylfurfural with high yield from cellulose by a Brønsted-Lewis-surfactant-combined heteropolyacid catalyst[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(7): 2176-2178.
- [17] GUO F, FANG Z, XU C C, et al. Solid acid mediated hydrolysis of biomass for producing biofuels[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2012, 38(5): 672-690.
- [18] SHIMIZU K I, FURUKAWA H, KOBAYASHI N, et al. Effects of brønsted and lewis acidities on activity and selectivity of heteropolyacid-based catalysts for hydrolysis of cellobiose and cellulose[J]. *Green Chemistry*, 2009, 11(10): 1627-1632.
- [19] TIAN J, WANG J H, ZHAO S, et al. Hydrolysis of cellulose by the heteropoly acid $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [J]. *Cellulose*,

- 2010, 17(3): 587-594.
- [20] DENG W P, LIU M, ZHANG Q H, et al. Direct transformation of cellulose into methyl and ethyl glucosides in methanol and ethanol media catalyzed by heteropolyacids[J]. *Catalysis Today*, 2011, 164(1): 461-466.
- [21] GEBOERS J, VAN DE VYVER S, CARPENTIER K, et al. Efficient catalytic conversion of concentrated cellulose feeds to hexitols with heteropoly acids and Ru on carbon[J]. *Chemical Communications*, 2010, 46(20): 3577-3579.
- [22] GEBOERS J, VAN DE VYVER S, CARPENTIER K, et al. Hydrolytic hydrogenation of cellulose with hydrotreated caesium salts of heteropoly acids and Ru/C[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(8): 2167-2174.
- [23] PALKOVITS R, TAJVIDI K, RUPPERT A M, et al. Heteropoly acids as efficient acid catalysts in the one-step conversion of cellulose to sugar alcohols[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(1): 576-578.
- [24] OP DE BEECK B, GEBOERS J, VAN DE VYVER S, et al. Conversion of (ligno)cellulose feeds to isosorbide with heteropoly acids and Ru on carbon[J]. *ChemSusChem*, 2013, 6(1): 199-208.
- [25] ZHANG K, WU S B, YANG H, et al. Catalytic conversion of cellulose for efficient ethylene glycol production and insights into the reaction pathways[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(81): 77499-77506.
- [26] CHENG M X, SHI T, GUAN H Y, et al. Clean production of glucose from polysaccharides using a micellar heteropolyacid as a heterogeneous catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 107(1/2): 104-109.
- [27] HU L, LIN L, WU Z, et al. Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174/175: 225-243.
- [28] DENG W P, ZHANG Q H, WANG Y. Polyoxometalates as efficient catalysts for transformations of cellulose into platform chemicals[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(33): 9817-9831.
- [29] NANDIWALE K Y, GALANDE N D, THAKUR P, et al. One-pot synthesis of 5-hydroxymethylfurfural by cellulose hydrolysis over highly active bimodal micro/mesoporous H-ZSM-5 catalyst[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(7): 1928-1932.
- [30] TIAN J, FANG C, CHENG M, et al. Hydrolysis of cellulose over $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ($x=1-3$) heteropoly acid catalysts[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2011, 34(3): 482-486.

(责任编辑:谭晓荷)