

文章编号:1674-2869(2014)05-0009-06

硅基负载全氟丁基磺酰亚胺催化纤维素的水解

冯菊红¹,熊 蕾^{1,2},任小菲²,马忠华^{2*}

1. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074;2. 华中农业大学理学院化学系,湖北 武汉 430070

摘 要:为了寻求一种有效的纤维素绿色化转化途径,以获取可再生能源或高附加值化工产品,采用新的耐水性固体酸,二氧化硅负载全氟丁基磺酰亚胺催化离子液体体系中纤维素水解,考察了时间、温度和催化剂用量等对反应产物的影响,结果表明:在 120 °C 下,1.5~2 h 内,主要产物 5-羟甲基呋喃甲醛(HMF)和还原糖(TRS)分别获得 29%和 67%的产率,纤维素完全转化为水溶性产物。¹³C CP/MAS 检测表明,这类固体酸酸性强于一般的固载磺酸,这有利于有效促进纤维素水解,以及进一步降解为 5-羟甲基呋喃甲醛. 固体酸循环使用三次,还原糖产率没有明显降低,表明该类催化剂具有一定的可循环使用性能,是一种高效、对环境友好的催化剂,对纤维素的绿色转化,有良好的应用前景.

关键词:纤维素;水解;5-羟甲基呋喃甲醛;全氟丁基磺酰亚胺;固体酸

中图分类号:O643.32 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2014.05.003

0 引言

非食用纤维素在自然界含量丰富,是生物能源及生产高附加值化工品的理想原料.纤维素由脱水葡萄糖单元(AGU)构成,单元间通过 β -1,4糖苷键连接.在催化剂作用下,纤维素可水解转化为液体燃料和5-羟甲基呋喃甲醛等产品^[1-2].

固体酸催化纤维素水解的策略,有利于催化剂循环使用,降低成本及对环境的影响,在催化剂回收、产品分离等方面有望克服均相催化的一些缺陷^[3-14].Rinaldi等^[4]首先报道了Amberlyst树脂催化离子液体中纤维素的可控解聚,树脂再生后可循环使用^[15].Suganuma等^[5-7]报道了含 SO_3H 、 COOH 和 OH 多官能团的无定型碳催化纤维素水解,能简单回收利用.其他一些固体酸催化也被报道,如磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SBA-SO}_3\text{H}$ ^[10-11], SO_3H 功能化离子液体修饰的二氧化硅^[12],拟纤维素酶磺化氯甲基聚苯乙烯树脂^[13],超酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ ^[14]等等.催化剂的强酸性及多官能团的协同效应,往往有利于纤维素水解过程^[3,15].

据报道有一种介孔二氧化硅负载的全氟丁基磺酰亚胺固体酸 $\text{PSFSI-MSMA}_{15}/\text{SiO}_2$ (图1)^[16-17],具有良好的耐水性,在酯化反应中至少循环使用7次.本研究将 $\text{PSFSI-MSMA}_{15}/\text{SiO}_2$ 用

于催化离子液体中的纤维素水解,获得较好的还原糖(TRS)和5-羟甲基呋喃甲醛(HMF)产率,对影响产物产率的因素及催化剂可循环使用性进行了进一步考察.

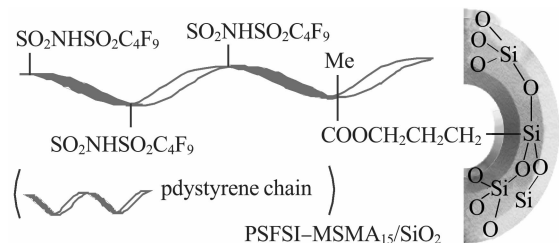


图1 固体酸 $\text{PSFSI-MSMA}_{15}/\text{SiO}_2$ 的结构

Fig.1 Structure of $\text{PSFSI-MSMA}_{15}/\text{SiO}_2$

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

常规合成溶剂均为国产分析纯试剂,使用前预处理.离子液体1-丁基-3-甲基咪唑氯($[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}]\text{Cl}$,质量分数为99%,J&K);5-羟甲基呋喃甲醛(HMF,质量分数>99%,Aldrich);微晶纤维素(超级纯,上海恒信)直接使用;二氧化硅负载全氟丁基磺酰亚胺为实验室自制,酸含量0.66 mmol/g,比表面 $233\text{ m}^2/\text{g}$,孔径3.8~6.6 nm.

Agilent 1200型高效液相色谱仪(美国Agilent公司),含VWD检测器/XDB-C18柱(250 mm×

收稿日期:2014-03-19

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(2011JC004)

作者简介:冯菊红(1977-),女,湖北襄阳人,讲师,博士.研究方向:药物化学.*通信联系人

4.6 mm, 5 μm), 或 RID 检测器/Ca-NP10 柱(7.8 \times 300 mm, 10 μm); Avatar 330 傅里叶变换红外波谱仪; UV-2450 紫外光谱仪; Varian Infinityplus-400 核磁共振仪。

1.2 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 催化纤维素水解

取 0.20 g 纤维素溶于 3.8 g [C₄C₁IM]Cl, 100 $^{\circ}\text{C}$ 加热 3 h 使完全溶解。加入去离子水, 调节到预定反应温度, 持续搅拌 20 min 使析出的纤维素重新溶解, 并稳定体系温度。加入 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 开始反应。间隔一定时间抽取约 100 μL 反应液, 准确称量 (M_1), 立即用 3 mL 去离子水淬灭。所获得的样品溶液用微孔膜过滤, 备用。

1.3 产物分析

还原糖 (TRS) 产率采用 3,5-二硝基水杨酸法 (DNS) 测定^[18]。将 1.5 mL DNS 试剂, 0.2 mL 上述 1.2 节所制备用液 (准确称量, M_2), 以及 1.8 mL 去离子水加入 20 mL 具塞刻度试管, 100 $^{\circ}\text{C}$ 加热 5 min, 冷至室温, 去离子水稀释定容, 在 540 nm 进行 UV-vis 检测。

5-羟甲基呋喃甲醛 (HMF) 和葡萄糖的产率通过 HPLC 检测。移液枪移取 1 000 μL 上述样品溶液 (准确称量, M_3)。进样 10 μL , 流速 0.5 mL/min。HMF 检测, 柱温 35 $^{\circ}\text{C}$, 流动相水-甲醇 (80 : 20, $v : v$), VWD 检测 (284 nm); 葡萄糖检测, 柱温 80 $^{\circ}\text{C}$, 流动相去离子水, RID 检测器。

根据标样工作曲线计算产品浓度 ($R > 0.999$), TRS 产率基于葡萄糖工作曲线计算。质量和产率分别采用下面的式子进行计算。MT/G/H 分别是 TRS/葡萄糖/HMF 的质量; M_0 为反应溶液总质量。TRS 产率基于葡萄糖分子量计算。

$$M_T(\text{mg}) = \text{TRS 质量浓度}(\text{mg/mL}) \times 20(\text{mL}) \times \frac{M_1(\text{g}) + 3(\text{mL}) \times 1(\text{g/mL})}{M_2(\text{g})} \times \frac{M_0(\text{g})}{M_1(\text{g})}$$

$$M_{G/H}(\text{mg}) = \text{葡萄糖/HMF 质量浓度}(\text{mg/mL}) \times 1(\text{mL}) \times \frac{M_1(\text{g}) + 3(\text{mL}) \times 1(\text{g/mL})}{M_3(\text{g})} \times \frac{M_0(\text{g})}{M_1(\text{g})}$$

$$\text{TRS/葡萄糖/HMF 产率} = \frac{M_{T/G}(\text{mg})}{0.20(\text{g}) \times 10^3} \times$$

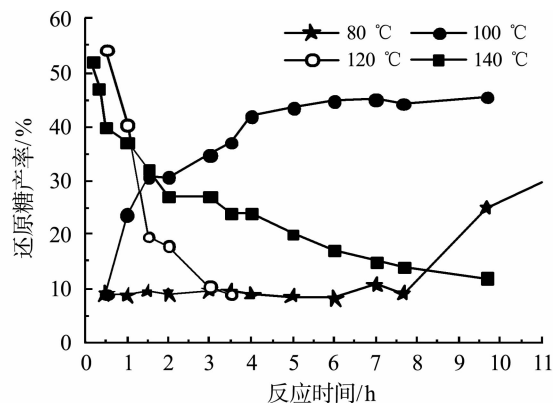
$$\frac{162}{\text{葡萄糖/HMF 分子量}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

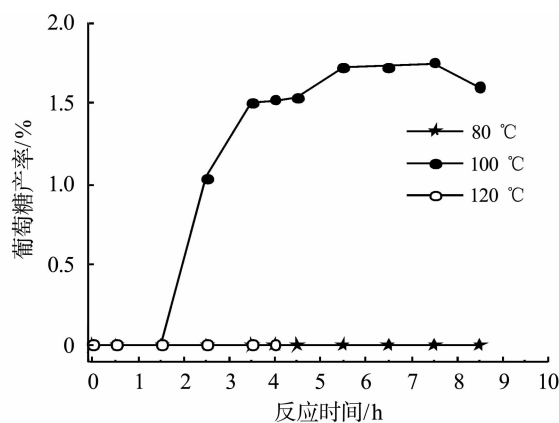
2.1 反应条件对水解产物的影响

酸催化纤维素水解的复杂的产物体系, 明显受反应温度影响。不同温度下, 产物随时间的变化如图 2 所示。摩尔百分数 10% 的 PSFSI-MS-

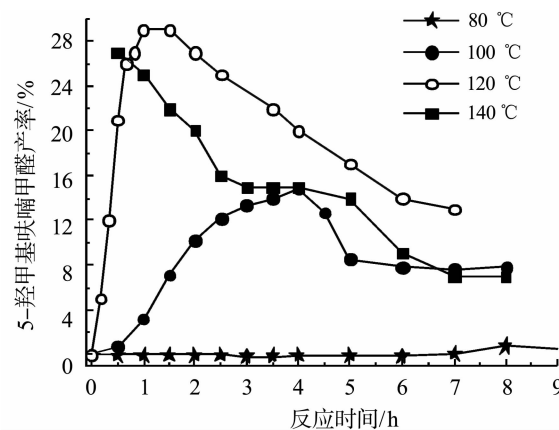
MA₁₅/SiO₂ 为催化剂, 水的用量为投入纤维素所含 AGU 单元的摩尔量的 2 倍 (记作 $n\text{AGU} : n\text{H}_2\text{O} = 1 : 2$)。



(a) TRS



(b) 葡萄糖



(c) HMF

图 2 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 催化水解产物随时间的变化

Fig. 2 Time courses of PSFSI-MSMA₁₅/

SiO₂-catalyzed hydrolysis products

注: 反应条件为 $n\text{AGU} : n\text{H}_2\text{O} = 1 : 2$, 摩尔分数 10% 催化

初步的实验结果表明, 最大葡萄糖产率仅约 2%, 120 $^{\circ}\text{C}$ 时, HMF 和 TRS 产率分别达到约 29% 和 54%。升高反应温度到 140 $^{\circ}\text{C}$ 时, HMF 产率 27%, 但在 30 min 内产生大量黑色不溶物, 表明反应温度过高, 导致更多胡敏素等降解产物产

生, 低于 100 ℃, 水解效果不明显, 见图 3. 因而, 笔者选择 TRS 和 HMF 在 120 ℃ 下, 进行进一步条件优化.

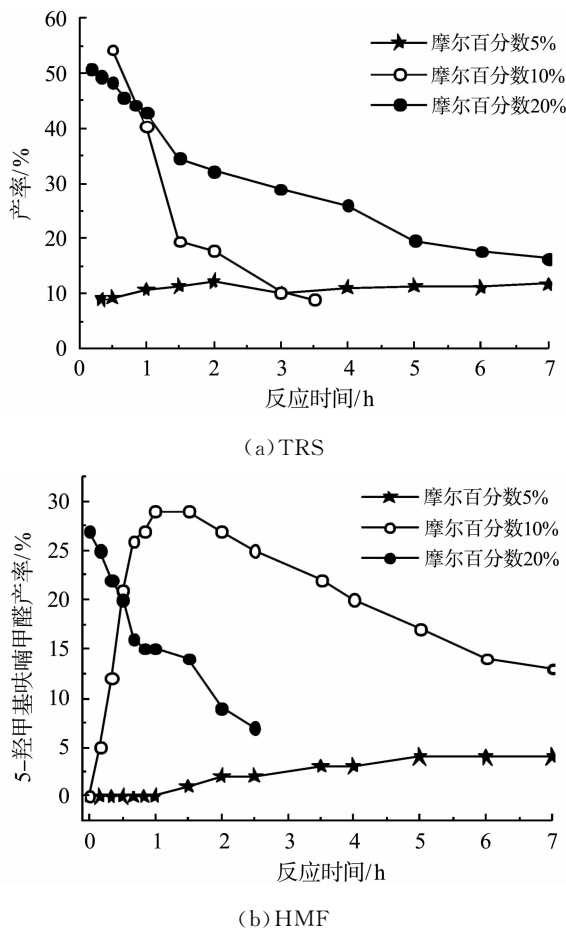


图3 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 对水解产物的影响

Fig. 3 Influence of PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ dosage on hydrolysis products

注: 反应条件为 $n_{\text{AGU}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 2$, 120 ℃

使用摩尔百分数为 5%~20% 的催化剂 (基于纤维素中 AGU 摩尔量), 产物变化如图 4 所示. 催化剂用量增加到摩尔百分数 20%, 水解反应速率明显加快. 10 min 内, TRS 和 HMF 产率分别达到 51% 和 27%, 然后明显下降. 相反, 使用摩尔百分数 5% 的催化剂, 催化效果并不明显, 仅仅 12% TRS 产率和 4% HMF 产率. 如上所述, 用摩尔百分数 10% 的催化剂, 获得 54% TRS 产率和 29% HMF 产率. 因而, 优化的催化剂用量为摩尔百分数 10%.

进一步考察水的用量对水解反应的影响. 基于 AGU 单元的摩尔数, 使用 1~8 倍摩尔量的水 (依次记作 $n_{\text{AGU}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 1 \sim 1 : 8$), 不同产物产率随时间的变化, 及不同含水量体系中产率的变化规律如图 4 所示.

水用量对产率有明显影响. 用水量 ($n_{\text{AGU}} : n_{\text{H}_2\text{O}}$) 从 1 : 1 变化到 1 : 5 时, 在 30 min 内, TRS 产率上升到 67%, 但是进一步增加水用量到 1 : 6~

1 : 8, 产率减少到 62%~60% [图 4(c)]. 在反应体系中, 水是纤维素 β -1,4 糖苷键水解必须的试剂, 但过量的水对纤维素的溶解性产生不利影响, 也不利于后续的脱水降解.

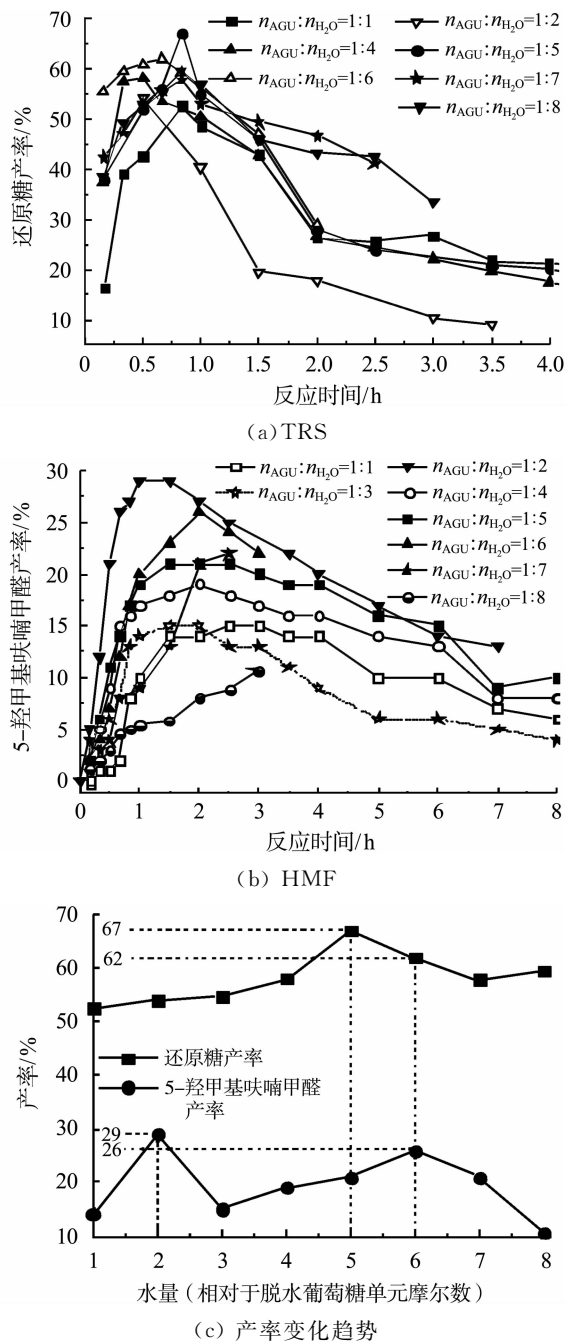


图4 水的用量对水解产物的影响

Fig. 4 Influence of water content on hydrolysis products
注: 反应条件为摩尔百分数 10% 的 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂, 120 ℃

反应 1.5~2 h, HMF 获得最大 29% 的产率 ($n_{\text{AGU}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 2$), 而后随着用水量增加, 下降到 15%, 然后再次上升到第二高值 26% ($n_{\text{AGU}} : n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 6$). 而后, HMF 产率下降到约 11%. 众所周知, HMF 一般经过水解产生的己糖脱水生成. 在这个反应中, 较少量的水比较有利于水解产物的脱水, 而较多量的水会限制水解产物的脱水程

度,因而 HMF 产率下降到 15%。从实验结果来看,用水量在 1:3~1:5 之间,对糖苷键的裂解是比较有利的。相应地,TRS 产率逐渐增加到最大值和第二大值,67% ($n\text{AGU}:n\text{H}_2\text{O}=1:5$) 和 62% ($n\text{AGU}:n\text{H}_2\text{O}=1:6$)。当用水量较大时,有利于水解过程产生足够的可进一步转化的己糖。因而,使用 1:3~1:6 摩尔量的水,HMF 产率能保持在 26%。用水量进一步增加则导致水解和进一步的脱水效率降低,TRS 和 HMF 产率降低。

本实验结果与文献结果有所不同。Rinaldi 等^[4,15]报道,相似水解条件下,Amberlyst 15 DRY 催化得到 13% TRS 产率和 48% 纤维素转化率,未转化纤维素能分离回收。在本研究的实验中,在反应 2.5 h 后,并未分离到可回收的纤维素残渣。

FT IR 用于分析不同温度下纤维素的转化(图 5)。在上述优化条件下,不使用 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂,处理后的纤维素在 1 166,1 068 cm⁻¹处出现两个清晰的强峰。其中,1 166 cm⁻¹吸收峰受到催化剂在 1 172 cm⁻¹(S=O)处的特征吸收干扰^[16]。最强峰 1 068 cm⁻¹(C—O 伸缩振动)可被用于鉴定纤维素。

在 80 °C 和 100 °C,反应 2.5 h 后仍能清晰观察到 1 068 cm⁻¹峰,表明纤维素转化不完全。延长水解时间到 4.5 h,吸收峰消失(图 5(b))。提高反应温度到 120 °C,峰信号在 1.5 h 内变得模糊,在 2.5 h 完全消失(图 5(c)),表明纤维素在 120 °C 下,2.5 h 内完全转化为水溶性产物。

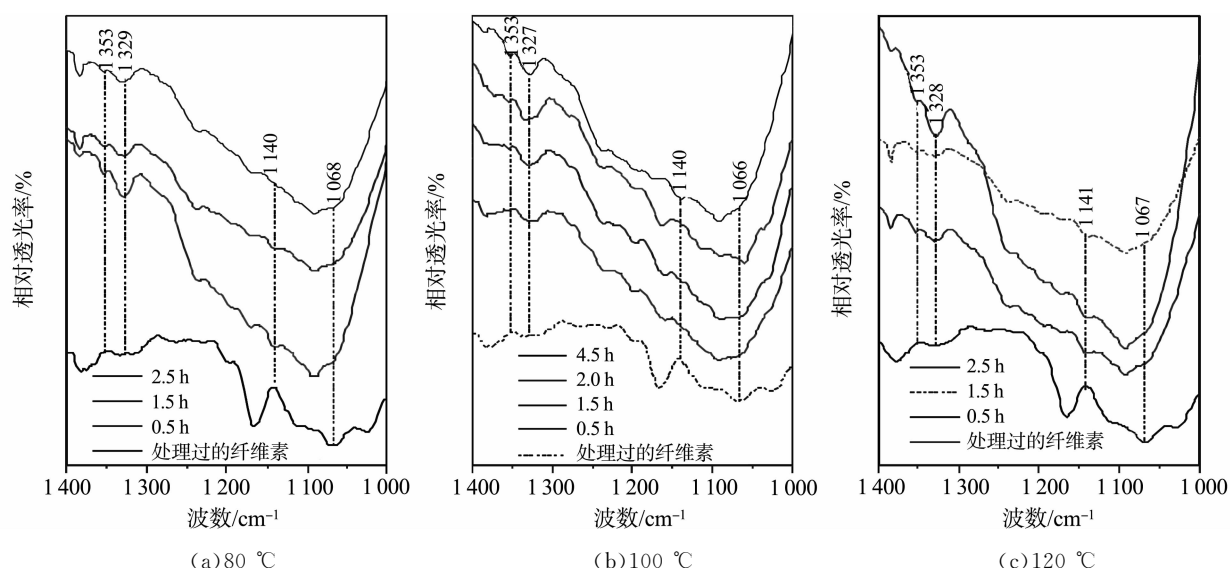


图 5 不同温度下水解固体残渣的 FT IR 图

Fig. 5 FT IR spectra of solid residues under different hydrolysis temperatures (offset for clarity)

2.2 纤维素水解机理

在纤维素水解过程中,糖苷键 O—位点质子

化是第一步(图 6)。由于糖苷氧具有弱碱性,水解必须强酸催化^[15,19-20]。

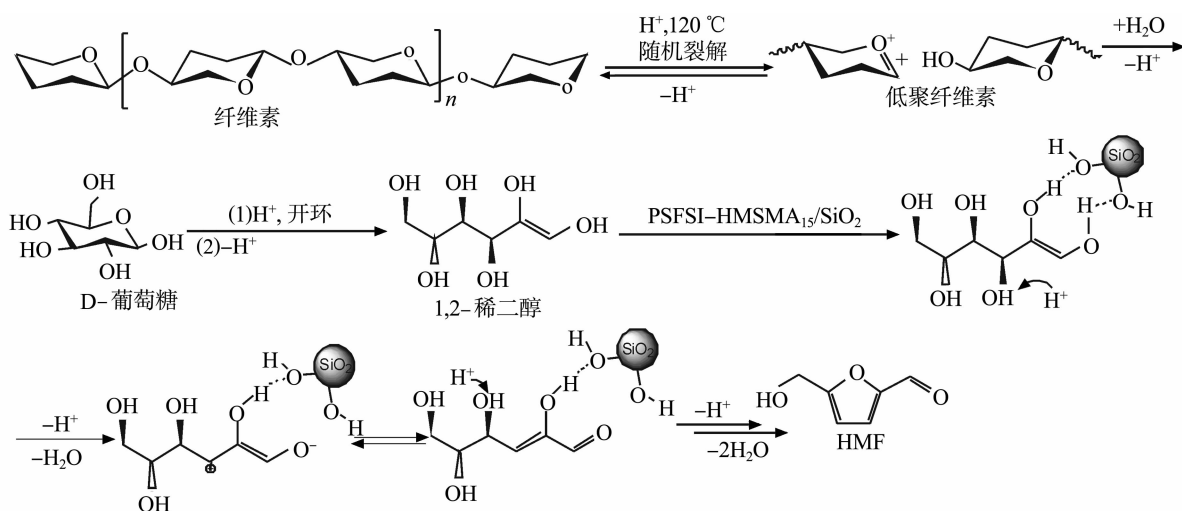


图 6 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 催化纤维素水解的机理

Fig. 6 Proposed mechanism for cellulose hydrolysis over PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂

笔者采用 ^{13}C -丙酮为探针分子,采用固体核磁测定了 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 酸强度,如图 7 所示.其中,231.0 峰尽管较弱但很清晰,对应于较低含量的 SO₂NHSO₂C₄F₉ 强酸位点.这表明 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 酸强度明显强于介孔硅 MSU-SO₃H(化学位移 217.2)和粘土 HZSM-5(化学位移 223)^[16],是一类典型的强酸.

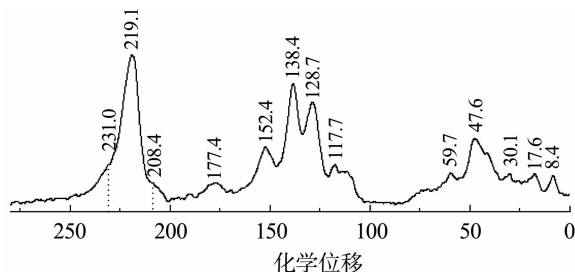


图 7 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂

吸附 ^{13}C -丙酮分子探针的 ^{13}C CP/MAS 谱图

Fig. 7 ^{13}C CP/MAS spectrum of acetone-2- ^{13}C adsorbed on PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂

在离子液体体系中,可利用强酸的酸强度而避免水的拉平效应的影响.笔者推断,PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 的强酸性有力促进糖苷键的质子化过程,糖苷键继而随机裂解,产生低聚糖及己糖^[15,19].己糖在 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 强酸性及 Si-OH 的协同作用下,迅速脱去三分子水,降解产生 HMF^[21].

2.3 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 可循环使用性

所有水解回收残渣的 FT IR 谱图中,能清晰观察到 1 353 cm⁻¹ (C—F) 峰,而且不受处理过的纤维素的特征峰干扰^[16].此外,1 328 cm⁻¹ (O=S=O) 和 1 140 cm⁻¹ (C—F) 峰也很明显,不过受到部分干扰.这些特征峰的出现表明,PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 在这个催化体系中是稳定的,见表 1.

表 1 PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ a 的循环使用结果

Table 1 Recycling results of PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ a

循环次数	TRS 产率/%	催化剂回收率/%
1	67	79
2	65	48
3	66	42
4	36	—

注:50 分钟后,取 100 微升提取液用于检测 TRS 产率.2.5 h 后以去离子水解灭反应,回收催化剂.重复两组实验取平均值

PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂ 在催化过程中,会释放 H⁺ 进入纤维素/[C₄C₁IM]Cl 溶液^[15],因而,需要用 6 mol/L HCl 进行再生.丙酮可除去其中深色

物质.使用新鲜催化剂获得 67% TRS 产率(表 1),催化剂再生后,至少在随后两轮催化反应中保持活性没有明显损失,TRS 产率分别为 65% 和 66%.但在第四次循环使用过程中,产率降低至 36%.其中原因需进一步进行研究.催化剂 3 次回收率依次为 79%,48% 和 42%.粉状催化剂在过滤、再生过程中存在一些损失.

3 结 语

介孔硅负载全氟丁基磺酰亚胺(PSFSI-MSMA₁₅/SiO₂)可用作纤维素水解的有效催化剂,循环使用 3 次,没有明显活性损失,是一类有应用前景的耐水性固体酸.水解反应最高获 29% HMF 产率和 67% TRS 产率.

致 谢

感谢华中农业大学提供的资金支持!

参考文献:

- [1] CHHEDA J N, HUBEI G W, DUMESCI J A. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals chem [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2007, 46(38): 7164-7183.
- [2] BINDER J B, RAINES R T. Fermentable sugars by chemical hydrolysis of biomass[J]. Journal of American Chemistry Society, 2009, 131(5): 1979-1985.
- [3] HUANG Y B, FU Y. Hydrolysis of cellulose to glucose by solid acid catalysts [J]. Green Chemistry, 2013, 15(5): 1095-1111.
- [4] RINALDI R, PALKOVITS R, SCHUTH F. Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(42): 8047-8050.
- [5] SUGANUMA S, NAKAJIMA K, KITANO M, et al. Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups [J]. Journal of American Chemistry Society, 2008, 130(38): 12787-93.
- [6] KITANO M, YAMAGUCHI D, SUGANUMA S, et al. Adsorption-enhanced hydrolysis of β -1,4-glucan on graphene-based amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups [J]. Langmuir, 2009, 25(9): 5068-5075.
- [7] SUGANUMA S, NAKAJIMA K, KITANO M, et al. Synthesis and acid catalysis of cellulose-derived carbon-based solid acid [J]. Solid State Science, 2010, 12(6): 1029-1034.
- [8] ZHANG Z, ZHAO Z K. Solid acid and microwave-as-

- sisted hydrolysis of cellulose in ionic liquid[J]. Carbohydrate Research, 2009, 344(15): 2069–2072.
- [9] KOBAYASHI H, KOMANOYA T, HARA K, et al. Water-Tolerant mesoporous-carbon-supported ruthenium catalysts for the hydrolysis of cellulose to glucose[J]. Chem Sum Chem, 2010, 3(4): 440–443.
- [10] LAI D M, DENG L, GUO Q X, et al. Hydrolysis of biomass by magnetic solid acid[J]. Energy & Environment Science, 2011, 4(9): 3552–3557.
- [11] LAI D M, DENG L, GUO Q X, et al. Hydrolysis of cellulose into glucose by magnetic solid acid[J]. Chem Sus Chem, 2011, 4(1): 55–58.
- [12] ONDA A, OCHI T, YANAGISAWA K. New direct production of gluconic acid from polysaccharides using a bifunctional catalyst in hot water[J]. Catalysis Communications, 2011, 12(6): 421–425.
- [13] SHUAI L, PAN X. Hydrolysis of cellulose by cellulase-mimetic solid catalyst[J]. Energy & Environment Science, 2012, 5(5): 6889–6894.
- [14] CHEN H, YU B, JIN S. Production of levulinic acid from steam exploded rice straw via solid superacid, $\text{S2O8}^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Sm2O3}$ [J]. Bioresource Technology, 2011, 102(3): 3568–3570.
- [15] RINALDI R, MEINE N, STEIN J V, et al. Which Controls the Depolymerization of Cellulose in Ionic Liquids: The Solid Acid Catalyst or Cellulose? [J]. Chem Sus Chem, 2010, 3(2): 266–276.
- [16] YANG Q H, MA Z H, MA J Z, et al. Mesoporous silica supported water-stable perfluorobutylsulfonylimide and its catalytic applications in esterification [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 172: 51–60.
- [17] 马忠华, 杨秋红, 马敬中. 二氧化硅负载全氟丁基磺酰亚胺的制备与耐水性研究[J]. 化学学报, 2012, 70(3): 311–317.
- MA Zhong-hua, YANG Qiu-hong, MA Jin-zhong. Preparation and water tolerance study of SiO_2 -supported perfluorobutylsulfonylimide[J]. Acta Chimica Sinica, 2012, 70(3): 311–317(in Chinese).
- [18] MILLER G L. Protein determination of large numbers of samples[J]. Analytical Chemistry, 1959, 31(5): 964–964.
- [19] DEE S J, BELL A T. A Study of the acid-catalyzed hydrolysis of cellulose dissolved in ionic liquids and the factors influencing the dehydration of glucose and the formation of humins[J]. Chem Sus Chem, 2011, 4(8): 1166–1173.
- [20] VANOYE L, FANSELOW M, HOLBREY J D, et al. Kinetic model for the hydrolysis of lignocellulosic biomass in the ionic liquid, 1-ethyl-3-methyl-imidazolium chloride[J]. Green Chemistry, 2009, 11(3): 390–396.
- [21] HUANG Z, PAN W, ZHOU H, et al. Nafion-resin-modified mesocellular silica foam catalyst for 5-hydroxymethylfurfural production from D-fructose [J]. Chem Sus Chem, 2013, 6(6): 1063–1069.

Silica-supported perfluorobutylsulfonyl imide-catalyzed hydrolysis of cellulose

FENG Ju-hong¹, XIONG Lei^{1,2}, REN Xiao-fei², MA Zhong-hua²

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Department of Chemistry, College of Sciences, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract: To seek for an efficient transformation of cellulose by green chemical methods for sustainable energy and high value-added chemicals, a new water-stable solid acid, silica-supported perfluorobutylsulfonylimide, was used to catalyze the hydrolysis reaction of cellulose in ionic liquid. The yields of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) and total reducing sugars (TRS) are 29% and 67% at 120 °C within 1.5–2.0 h; the cellulose is completely converted into soluble products. ¹³C CP/MAS characterization indicates that the acidity of the solid acid is superior to commonly-used SO_3H -style silica, which catalyzes the hydrolysis and subsequent dehydration to HMF effectively. The catalyst regenerated and recycled three runs with retained TRS yields, suggesting that it is effective, environmentally friendly for the conversion of cellulose.

Key words: cellulose; hydrolysis; 5-Hydroxymethylfurfural; perfluorobutylsulfonyl imide; solid acid

本文编辑: 张 瑞