

# 杂多酸 $H_3PW_{12}O_{40}$ 催化降解微晶纤维素

袁玉国<sup>1</sup>, 王景芸<sup>1,2</sup>, 付霓虹<sup>1</sup>, 臧树良<sup>1,2</sup>

1. 辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 抚顺 113001

2. 中国石油大学(华东), 青岛 266580

**摘要** 以杂多酸  $H_3PW_{12}O_{40}$  为催化剂, 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐 ([Amim]Cl) 离子液体为溶剂, 在较温和条件下对微晶纤维素 (MCC) 进行降解实验。研究了反应温度、反应时间、加水量及催化剂用量等条件对降解反应的影响。研究表明, 以离子液体 [Amim]Cl (2.0 g) 为溶剂, 降解微晶纤维素 (0.1 g, 0.6 mmol), 当催化剂用量为 0.09 当量 (eq)、加水量为 0.07 mL、微波加热 160°C 反应 30 min 时, 微晶纤维素的降解效果最佳, 其中可还原糖 (TRS) 的收率可达 66.8%, 葡萄糖收率为 32.8%, 纤维二糖收率为 17.6%。

**关键词** 微晶纤维素; 杂多酸; 还原糖; 葡萄糖

目前, 人类利用的能源主要是化石资源。随着社会的快速发展, 对能源的需求量也随之增加。高强度开采和使用, 使得化石资源日益枯竭。此外, 化石资源的使用会导致环境污染和全球变暖等问题, 因此对可替代能源的开发与利用就显得越来越重要<sup>[1-3]</sup>。木质纤维素是储量最丰富的可再生资源之一。纤维素是木质纤维素的主要成分, 其水解生成的葡萄糖是重要的平台化合物, 可以进一步转化为高附加值的化学品, 如 5-羟甲基糠醛 (5-HMF)。以 5-HMF 为原料可以制备 2, 5-呋喃二甲酸和 2, 5-二甲基呋喃, 前者可以作为聚酯单体代替对苯二甲酸, 而后者则可以作为燃料代替汽油<sup>[4]</sup>。纤维素是葡萄糖单元通过  $\beta$ -1, 4 糖苷键聚合形成的高分子聚合物<sup>[5]</sup>, 结构中存在大量氢键, 使其化学性质稳定, 不溶于水和传统的有机溶剂, 难以对其进行降解和利用。离子液体是一种新兴的绿色有机盐, 具有熔点低、极性高、蒸汽压低等很多优良的特性。2002 年, Rogers 等<sup>[6]</sup>发现阴离子为 Cl 的咪唑类离子液体对纤维素具有很好的溶解能力, 如微晶纤维素在离子液体 [Bmim]Cl 中的溶解度可达 25% (质量分数)。研究还发现, 使用阴离子为 Cl 的咪唑类离子液体溶解纤维素, 可以使纤维素结构中的氢键弱化, 从而使其降解难度大大下降<sup>[7]</sup>。

传统的纤维素水解方法主要有酸催化和纤维素酶催化<sup>[8,9]</sup>。对于酸催化, 常见的催化剂有浓  $H_2SO_4$ 、浓 HCl 等<sup>[10]</sup>无机酸, 以及  $CrCl_3$ <sup>[11]</sup> 等 Lewis 酸。虽然酸催化取得了不错的催化效果, 但存在一些缺点, 如对设备有较强的腐蚀性, 对环境有污染等<sup>[12,13]</sup>。对于酶催化, 虽然可以在比较温和的条件下

进行, 但其成本较高<sup>[14]</sup>。因此, 寻找一种绿色环保且高效的降解方法显得尤为重要。

杂多酸 (HPAs) 是一类既经济环保又高活性的固体催化剂, 一般由特定组合的氢离子和氧酸盐阴离子组成, 可广泛应用在均相和多相酸催化反应中<sup>[15]</sup>。研究发现, 以杂多酸作为催化剂具有许多优点, 如 Brønsted 酸性较强、质子迁移率高、稳定性和催化活性较好等<sup>[16-19]</sup>。目前, 已有许多文献报道以  $H_3PW_{12}O_{40}$  杂多酸为催化剂催化降解纤维素, 并取得了良好的催化效果。Sun 等<sup>[20]</sup>以甲基异丁基酮 (MIBK) 作为溶剂, 以  $H_3PW_{12}O_{40}$  为催化剂对纤维素进行降解, 使用 0.07 mmol 的催化剂催化降解 0.1 g 的纤维素, 并向反应体系中加入 0.5 mL 水, 在 140 °C 下反应 5 h, TRS 最高可以达到 31.6%, 而葡萄糖收率也可以达到 27.0%。Palkovits 等<sup>[21]</sup>使用  $H_3PW_{12}O_{40}$  为催化剂, 在压力为 5 MPa ( $H_2$ ) 温度为 433 K 的条件下, 反应 7 h, 最后 C4~C6 的收率可达 66.4%。而 Tian 等<sup>[22]</sup>同样以杂多酸  $H_3PW_{12}O_{40}$  为催化剂, 在常压下温度为 453 K 反应 2 h, 最后可还原糖 (TRS) 收率最高可以达到 54.0%, 葡萄糖收率也可达到 50.5%。虽然杂多酸对纤维素降解具有一定的催化效果, 但上述研究多是在水相或有机溶剂中进行的, 并且反应需要在较高的温度或压力下进行同时反应时间较长。本研究是以离子液体为溶剂, 磷钨杂多酸为催化剂, 采用微波辅助加热的方式, 有研究表明微波加热有利于纤维素的降解<sup>[23]</sup>, 在较为温和的条件下降解微晶纤维素, 较短的时间下即可取得不错的效果。

收稿日期: 2015-07-13; 修回日期: 2015-11-10

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2012BAF03B02)

作者简介: 袁玉国, 硕士研究生, 研究方向为生物质转化, 电子信箱: 1274907262@qq.com; 王景芸 (通信作者), 讲师, 研究方向为生物质转化, 电子信箱: wangjingyun0713@163.com

引用格式: 袁玉国, 王景芸, 付霓虹, 等. 杂多酸  $H_3PW_{12}O_{40}$  催化降解微晶纤维素 [J]. 科技导报, 2016, 34(8): 35-39; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.08.006

## 1 实验方法

### 1.1 仪器与试剂

仪器:FA2104N型电子天平,上海天平厂;SP-752PC型紫外可见分光光度计,上海光谱仪器有限公司;NOVA-2S型单模微波合成仪,上海屹尧仪器科技发展有限公司;Agilent 1100系列高效液相色谱仪,安捷伦科技有限公司。

试剂:1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐([Amim]Cl),中国科学院兰州化学物理研究所,>99%;微晶纤维素,MCC,郑州康源化工产品有限公司;浓硫酸(98%)、浓盐酸(37%)、磷酸、氯化亚铜、氯化铜、钨酸、硅钨酸、磷钼酸、磷钨酸、3,5-二硝基水杨酸(DNS)、重苯酚、酒石酸钾钠、葡萄糖,国药集团化学试剂有限公司,分析纯;氢氧化钠、无水亚硫酸钠,天津瑞金特化学有限公司,分析纯。

### 1.2 纤维素降解反应

称0.1 g微晶纤维素(MCC)加入2.0 g离子液体[Amim]Cl中,在单模微波合成仪中于100℃溶解10 min,得到均一溶液,加入催化剂和适量水,在一定温度下微波加热进行降解反应。反应结束后,立即向反应液中加入蒸馏水淬灭,并将其过滤,滤液加水稀释至100 mL。反应如图1所示。

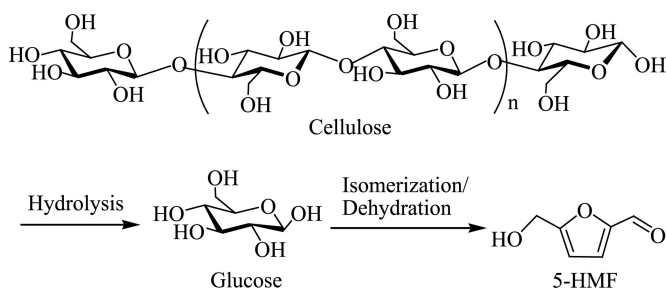


图1 纤维素转化为葡萄糖和5-HMF示意

Fig. 1 Schematic illustration about conversion of cellulose to glucose and 5-HMF

### 1.3 可还原糖(TRS)收率分析

使用DNS法对反应稀释液中的TRS进行分析<sup>[24]</sup>。取1 mL待测液于试管中,加入3 mL DNS显色剂,油浴100℃加热30 min,之后室温加入去离子水补足至20 mL,静置30 min。使用紫外-可见分光光度计(Sp-752pc)波长在540 nm下,测试吸光度。根据葡萄糖的标准曲线得到TRS的浓度,再按照公式计算TRS收率。

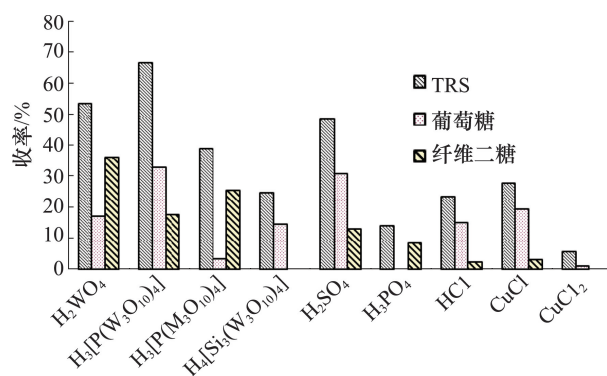
### 1.4 葡萄糖等降解产物分析

使用配有示差检测器的高效液相色谱(HPLC),对反应稀释液中的葡萄糖、纤维二糖及5-HMF等主要降解产物进行分析。本实验使用的色谱柱型号为Bio-Rad Aminex HPX-87H Ion exclusion(300 mm×7.8 mm),柱温箱的温度控制在65℃,流动相为5 mmol/L的硫酸溶液,流速为0.6 mL/min。每次进样量为20 μL。采用标准曲线法计算降解产物收率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同酸催化纤维素降解

首先比较了常见的酸催化剂与杂多酸,催化微晶纤维素的降解效果,使用的催化剂有无机酸(浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、浓HCl和H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>),Lewis酸(CuCl和CuCl<sub>2</sub>),杂多酸有磷钨酸、硅钨酸和磷钼酸。以上述试剂为催化剂,在相同条件(温度、时间、加水量及催化剂用量)下分别降解微晶纤维素,降解效果如图2所示。由结果表明,杂多酸表现出较好的催化效果,其中使用H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>作催化剂的催化效果比H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的还佳,TRS产率可以达到66.8%,葡萄糖收率为32.8%,纤维二糖收率为17.6%。主要原因是由于杂多酸尤其是H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>的酸性较强<sup>[25]</sup>,有利于纤维素降解。



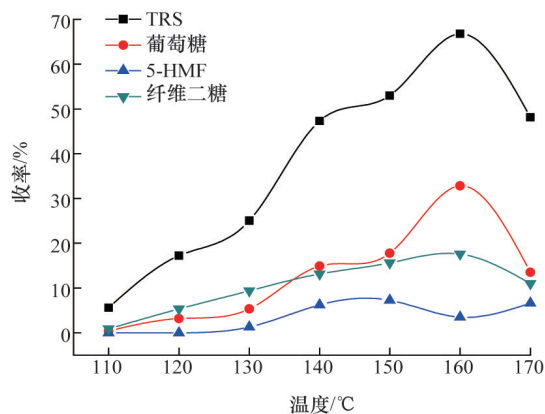
注:MCC(0.1 g, 0.6 mmol), [Amim]Cl(2.0 g), H<sub>2</sub>O(0.07 mL), 酸催化剂(0.06 mmol), T=160℃, t=30 min。

图2 不同酸催化剂对反应的影响

Fig. 2 Effect of different acids on cellulose degradation

### 2.2 反应温度对纤维素降解的影响

以杂多酸H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>为催化剂,研究反应温度对纤维素降解的影响,结果如图3所示。由图3可知,当反应温度较低



注:MCC(0.1 g, 0.6 mmol), [Amim]Cl(2.0 g), H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>(0.177 g, 0.06 mmol), H<sub>2</sub>O(0.07 mL), t=30 min。

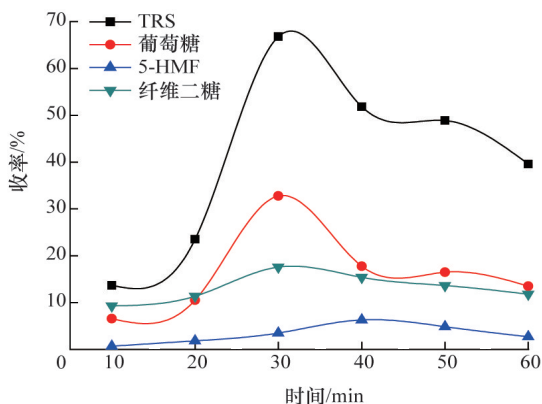
图3 反应温度对纤维素降解的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on cellulose degradation

时,纤维素降解生成的TRS和葡萄糖等含量较低。反应温度由120℃逐渐升到160℃,降解产物中的TRS和葡萄糖收率也随之增加,主要原因是C—O—C糖苷键的断裂需要在较高温度下进行,而温度的升高,同时也降低了反应体系的黏度,相应地提高了传质速率,有利于纤维素的降解。但当反应温度过高时,葡萄糖和纤维二糖等会继续发生副反应<sup>[26]</sup>,从而导致TRS、葡萄糖及纤维二糖等产率降低。

### 2.3 反应时间对纤维素降解的影响

以杂多酸 $H_3PW_{12}O_{40}$ 为催化剂,考查反应时间对纤维素降解的影响,实验结果如图4所示。由数据可知,当反应时间在30 min时,降解产物中的TRS和葡萄糖收率达到最高值,TRS为66.8%,葡萄糖收率为32.8%,纤维二糖收率为17.6%。这是因为随着反应时间的增加,催化剂对纤维素催化得更加充分,反应更加彻底,故30 min时出现最高值。而当反应时间过长时,体系中的葡萄糖等会进一步发生聚合或碳化等副反应,生成不溶的胡敏素及一些聚合物,反而降低了TRS和葡萄糖的产率。实验过程中发现反应液中出现不溶于水的黑色固体颗粒,也验证了这一实验结果。



注: MCC(0.1 g, 0.6 mmol), [Amim]Cl(2.0 g),  $H_3PW_{12}O_{40}$ (0.177 g, 0.06 mmol),  $H_2O$ (0.07 mL),  $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ 。

图4 反应时间对纤维素降解的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on cellulose degradation

### 2.4 加水量对反应的影响

研究发现,在纤维素降解的过程中, $\beta$ -1,4糖苷键的断裂需要插入一分子水,因此水的加入量在很大程度上影响着纤维素的降解过程<sup>[3]</sup>。表1为加水量对纤维素降解的影响。实验结果表明,当加水量由0 mL增至0.07 mL时,产物的TRS和葡萄糖收率会随之增加,当加水量为0.07 mL时出现最高值。当加水量为0.03 mL时纤维二糖收率最高,这是由于加水量持续增加,使纤维二糖分子继续断裂生成葡萄糖,从而导致纤维二糖收率降低,而葡萄糖收率相应增加。但当加水量增加至0.11 mL时,TRS和葡萄糖收率均显著降低,这是由于加水量过大,导致纤维素在离子液体中的溶解度降低,影

响纤维素降解效果。实验过程中也发现加入0.11 mL水后,有少量纤维素析出。

表1 加水量对纤维素降解的影响

Table 1 Effect of water dosage on cellulose degradation

编号	加水量/mL	TRS/%	葡萄糖/%	纤维二糖/%	5-HMF/%
1	0	20.3	5.5	10.3	0.4
2	0.01	45.8	7.8	29.6	7.3
3	0.03	59.9	17.9	31.2	7.8
4	0.05	63.8	25.6	21.7	3.7
5	0.07	66.8	32.8	17.6	3.5
6	0.09	59.1	26.9	8.1	2.4
7	0.11	43.2	19.5	0	2.5

注:反应条件: MCC(0.1 g, 0.6 mmol), [Amim]Cl(2.0 g), 催化剂(9 mol%),  $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=30\text{ min}$ 。

### 2.5 催化剂用量对反应的影响

以葡萄糖结构单元为基准计算实验所使用微晶纤维素(0.1 g)的物质的量为0.6 mmol,故改变催化剂的用量研究其对纤维素降解的影响。实验结果如表2所示。由数据可知,TRS、葡萄糖收率和纤维素二糖收率均随催化剂用量的增加而升高,但当催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}$ 的用量超过0.09 eq时,增加趋势不明显,故选用0.09 eq作为最佳的催化剂用量。

表2 催化剂用量对纤维素降解的影响

Table 2 Effect of catalyst amount on cellulose degradation

催化剂当量	TRS收率/%	葡萄糖收率/%	纤维二糖收率/%	5-HMF收率/%
0	32.5	4.5	3.4	0.4
0.02	46.8	18.9	8.1	5.8
0.05	54.6	23.7	14.9	2.2
0.09	66.8	32.8	17.6	3.5
0.20	67.3	30.1	15.4	5.9
0.30	70.8	34.6	18.8	5.3

注:反应条件为 MCC(0.1 g, 0.6 mmol), [Amim]Cl(2.0 g), 加水量0.07 mL,  $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=30\text{ min}$ 。

### 2.6 重复实验

以离子液体[Amim]Cl作溶剂, $H_3PW_{12}O_{40}$ 杂多酸为催化剂,在上述得出的最佳反应条件下,重复实验5次,研究实验的重现性,结果见表3。由表3可知,5次结果的TRS、葡萄糖和纤维二糖收率分别在64.9%、28.4%及16.6%以上,且5次实验结果的偏差较小,说明实验的重现性较好。

表 3  $H_3PW_{12}O_{40}$  催化纤维素降解重复实验

Table 3 Repeated experiment on cellulose degradation catalyzed by  $H_3PW_{12}O_{40}$

编号	TRS 收率/%	葡萄糖 收率/%	纤维二糖 收率/%	5-HMF 收率/%
1	65.2	30.7	16.6	3.3
2	64.9	28.4	17.2	2.8
3	65.9	30.3	17.1	3.9
4	66.8	32.8	17.6	3.5
5	66.4	31.7	16.8	3.8

注:反应条件为 MCC (0.1 g, 0.6 mmol), [Amim]Cl (2.0 g), 催化剂 (9 mol%),  $T=160\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=30\text{ min}$ , 加水量 (0.07 mL)。

### 3 结论

以离子液体[Amim]Cl作溶剂,将催化剂磷钨杂多酸和微晶纤维素溶于离子液体中进行降解反应,研究表明,在均相催化体系中,催化剂容易接近纤维素分子表面,使纤维素降解反应易于进行。在微波辅助加热条件下,当催化剂用量为 0.09eq、反应温度  $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间 30 min、加水量为 0.07 mL 时,杂多酸  $H_3PW_{12}O_{40}$  对纤维素具有明显的催化效果。可还原糖收率较高,可达到 66.8%,葡萄糖收率最高可达 32.8%,纤维二糖收率为 17.6%。此方法反应条件温和,在较短反应时间内就可取得良好的效果。

#### 参考文献 (References)

[1] Corma A, Iborra X, Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(6): 2411-2502.

[2] Tadesse H, Luque R. Advances on biomass pretreatment using ionic liquids: An overview[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(10): 3913-3929.

[3] 王景芸, 刘美菊, 周明东, 等. 酸性阳离子交换树脂催化降解微晶纤维素的研究[J]. *现代化工*, 2015, 35(3): 90-94.  
Wang Jingyun, Liu Meiju, Zhou Mingdong, et al. Cellulose degradation catalyzed by acidic cation exchange resin[J]. *Modern Chemical Industry*, 2015, 35(3): 90-94.

[4] 吴树昌, 王春雷, 高勇军, 等. 离子液体中微波辅助的 Lewis 酸催化纤维素制备 5-羟甲基糠醛[J]. *催化学报*, 2010, 31(9): 1157-1161.  
Wu Shuchang, Wang Chunlei, Gao Yongjun, et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural from cellulose catalyzed by Lewis acid under microwave irradiation in ionic liquid[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2010, 31(9): 1157-1161.

[5] Zhou C, Xia X, Lin C, et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(11): 5588-5617.

[6] Swatloski R, Spear S, Holbrey J, et al. Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(18): 4974-4975.

[7] Liu D T, Xia K F, Cai W H, et al. Investigations about dissolution of

cellulose in the 1-allyl-3-alkylimidazolium chloride ionic liquids[J]. *Carbohydrate Polymer*, 2012, 87(2): 1058-1064.

[8] Himmel M E, Ding S Y, Johnson D K, et al. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production[J]. *Science*, 2007, 315(5813): 804-807.

[9] Chheda J N, Román-Leshkov Y, Dumesic J A. Production of 5-hydroxymethylfurfural and furfural by dehydration of biomass-derived mono- and poly-saccharides[J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(4): 342-350.

[10] Qi X, Watanabe M, Aida T M, et al. Catalytic conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in high yields via a two-step process[J]. *Cellulose*, 2011, 18(5): 1327-1333.

[11] Zhao H, Holladay J E, Brown H, et al. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Science*, 2007, 316(5831): 1597-1600.

[12] Adsul M G, Singhvi M S, Gaikawari S A, et al. Development of biocatalysts for production of commodity chemicals from lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(6): 4304-4312.

[13] Vo H T, Widyaya V T, Kim H S, et al. Hydrolysis of ionic cellulose to glucose[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 167: 484-489.

[14] Camacho F, González-Tello P, Jurado E, et al. Microcrystalline-Cellulose Hydrolysis with Concentrated Sulphuric Acid[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1996, 67(4): 350-356.

[15] Vilcoq 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] Timofeeva M N. Acid catalysis by heteropoly acids[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 256(1): 19-35.

[17] Kozhevnikov I V. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 262(1): 86-92.

[18] Kozhevnikov I V. Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions[J]. *Chemical Reviews*, 1998, 98(1): 171-198.

[19] 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: 225-243.

[20] Sun Z, Cheng M, Li H, et al. One-pot depolymerization of cellulose into glucose and levulinic acid by heteropolyacid ionic liquid catalysis [J]. *RSC Advances*, 2012, 2(24): 9058-9065.

[21] 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.

[22] Tian J, Wang J, Zhao S, et al. Hydrolysis of cellulose by the heteropoly acid  $H_3PW_{12}O_{40}$ [J]. *Cellulose*, 2010, 17(3): 587-594.

[23] Zhang Z, Zhao Z K. Microwave-assisted conversion of lignocellulosic biomass into furans in ionic liquid[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(3): 1111-1114.

[24] Miller G L. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for determination of reducing sugar[J]. *Analytical Chemistry*, 1959, 31(3): 426-428.

[25] Cavani F. Heteropolycompound-based catalysts: a blend of acid and oxidizing properties[J]. *Catalysis Today*, 1998, 41(1): 73-86.

[26] Sievers C, Valenzuela-Olarte M B, Marzizletti T, et al. Ionic-liquid-phase hydrolysis of pine wood[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(3): 1277-1286.

## Degradation of microcrystalline cellulose catalyzed by heteropoly acid $H_3PW_{12}O_{40}$

YUAN Yuguo<sup>1</sup>, WANG Jingyun<sup>1,2</sup>, FU Nihong<sup>1</sup>, ZANG Shuliang<sup>1,2</sup>

1. School of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China

2. China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China

**Abstract** Microcrystalline cellulose is degraded in 1-allyl-3-methylimidazolium chloride ([Amim]Cl) ionic liquid using heteropoly acid  $H_3PW_{12}O_{40}$  as catalyst under the mild environment. The effects of reaction temperature and time, the amount of catalysts and water on the degradation of cellulose have been investigated in details. When using 0.09eq of  $H_3PW_{12}O_{40}$ , 0.07 mL of water, ca. 0.6 mmol of microcrystalline cellulose and 2.0 g of [Amim]Cl under microwave irradiation for 30 min at 160°C, 66.8% of total reducing sugar (TRS) yield, 32.8% of glucose yield and 17.6% of the cellobiose yield can be obtained.

**Keywords** microcrystalline cellulose; heteropoly acid; total reducing sugar; glucose

(编辑 田恬)