



固体酸耦合熔融盐体系催化细小纤维水解制备葡萄糖

尹杰, 王兴杰, 刘遥, 朱若楠, 任俊莉*

华南理工大学轻工科学与工程学院; 制浆造纸工程国家重点实验室, 广州 510640

*通讯作者, E-mail: renjunli@scut.edu.cn

收稿日期: 2024-09-19; 接受日期: 2024-12-09; 网络版发表日期: 2024-12-23

国家自然科学基金(编号: 22178135)、中国博士后科学基金(编号: 2023TQ0121)和国家资助博士后研究人员计划C档项目(编号: GZC20230843)资助

摘要 葡萄糖作为重要的化工原料, 可以从纤维素水解获得. 近年来, 固体酸催化剂因具有良好的循环性能、易分离、低腐蚀性等特点被应用于聚合度(degree of polymerization, DP)低的微晶纤维素水解制备葡萄糖, 并展现出良好的水解性能. 然而, 天然纤维素DP较高, 因固-固反应使得传质传热受限, 导致天然纤维素水解效率较低. 本研究借助熔融盐水合物如 $\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 对纤维素良好的溶解性, 通过固体酸催化协同, 实现天然纤维素的高效水解, 对比研究了不同固体酸催化剂的理化特性, 探究了固体酸催化剂协同 $\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 熔融盐体系对造纸副产物细小纤维(DP=961)催化水解效果的影响, 并优化了最佳反应条件. 结果表明: HZSM-5固体酸催化剂结合 $\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 熔融盐体系展现出了优异的细小纤维素催化水解性能, 可以获得较高的葡萄糖得率, 在 129°C 下进行催化水解反应243 min, 葡萄糖得率高达70.43%. 该研究为天然纤维素水解高效制备葡萄糖提供了新途径.

关键词 细小纤维, 固体酸, 熔融盐水合物, 水解, 葡萄糖

1 引言

细小纤维指纸料组分中能通过200目筛网、可通过光学显微镜看到的纤维^[1]. 细小纤维在造纸工业中通常指纸浆中的短纤维和细小纤维碎片, 是纸浆在处理过程中通过打浆、磨浆等步骤产生的. 在某些情况下, 细小纤维含量高的浆渣可以回收利用, 尤其是在纤维损失量大的再生纸厂. 据统计, 以废纸为原料生产纸浆时, 1吨废纸产纸浆820 kg, 剩余的180 kg浆渣中就有58%为细小纤维, 相当于, 每使用1吨废纸进行

纸浆制备就会产生大约0.1吨细小纤维, 进入废水中. 国内造纸企业目前主要通过焚烧、填埋以及堆肥的方式对固废进行处理, 不仅对环境造成了损害, 还浪费了大量细小纤维资源^[2,3]. 此外, 还可以通过造纸湿布回填方式利用, 但会导致纸张强度下降. 细小纤维中富含大量纤维素, 其作为一种可再生的天然聚合物, 可替代传统化石能源, 用于化学品和燃料的生产^[4,5].

通过生物法和化学法能将纤维素聚合长链断裂水解, 获得糖基平台化合物, 通过发酵获得乙醇、乳酸, 或者通过脱水反应形成5-羟甲基糠醛(HMF)等平台化

引用格式: Yin J, Wang X, Liu Y, Zhu R, Ren J. Selectively catalytic hydrolysis of fine fiber to produce glucose by solid acid catalyst in a molten salt system. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 277–286, doi: 10.1360/SSC-2024-0215

学品。而酶(纤维素酶)和均相酸(如硫酸和盐酸)分别是生物法和化学法水解纤维素中最常用的催化剂^[6-9]。其中, 纤维素酶可以在较温和条件下(pH: ~5, 温度: ~50℃)选择性地将纤维素水解为葡萄糖。例如, 2024年Raj等^[7]利用纤维素酶水解低温共熔溶剂(NADES)处理后的浆渣, 酶解72 h后实现80%的葡萄糖产率, 工业化周期过长。此外, 昂贵的纤维素酶生产成本以及难以回收利用的特点使得酶解法在经济层面上是不利的, 使得商业应用推广仍面临巨大挑战。均相酸, 如H₂SO₄和HCl, 是一种价廉且可高效水解纤维素的催化剂^[9], 但在使用均相酸开展催化水解反应的过程中, 仍普遍存在糖酸分离难、设备腐蚀严重、酸回收和废水处理成本高、副反应复杂不可控等问题^[10]。因此, 为了解决纤维素酶和均相酸在纤维素水解过程中面临的以上难点问题, 研究人员转向发展可应用于纤维素催化水解且易于分离回收的固体酸催化剂^[11], 这种催化剂表面具有丰富的酸性位点(Lewis或Bronsted酸), 相比于均相酸, 它的腐蚀性更小, 对设备、环境更友好, 反应过程更可控。此外, 一般来说, 固体酸比纤维素酶更便宜, 热稳定更好, 并易于回收再循环利用。

近年来, 已有研究工作采用固体酸作为催化剂开展纤维素水解制备葡萄糖, 但其水解原料仍主要停留在聚合度(DP)较低的微晶纤维素层面^[11]。这主要是因为微晶纤维素的比表面积高, 使其在与固体酸发生固-固反应过程中, 可以表现出更大的接触面, 更容易水解为葡萄糖。Wang等^[12]采用碳基固体酸催化剂与微晶纤维素(DP为175)混合球磨后于200℃水热条件下水解反应50 min, 可以获得65.2%的葡萄糖, 补充0.012% HCl下, 葡萄糖得率达83.94%, 固体酸混合微晶纤维素球磨, 能显著降低微晶纤维素结晶度, 并使得水解活化能降低(59.02 kJ/mol), 远低于不球磨(158.71 kJ/mol)。Dai等^[13]为了在水相体系中有效地水解微晶纤维素, 采用高浓度磷酸(85%)对微晶纤维素(DP40)进行了预处理, 使其降低结晶度, 然后预处理后微晶纤维素在水热(200℃)条件下自制固体酸(P@HRCBC)催化120 min, 获得47.1%的葡萄糖。说明这纤维素致密的结晶区使其难于与固体酸活性位点结合, 导致催化效率较低; 而结晶度的下降, 使得微晶纤维素得以和催化剂充分接触, 进而提高水解效率^[14]。离子液体是一种被广泛应用于生物质预处理的溶剂, 它可以破坏纤维素分子链间的氢键作用, 降低纤维素的结晶度, 从而

提高纤维素分子链的可及性^[15]。基于这一特征, 研究人员逐渐在水解体系中引入离子液体, 以期解决纤维素与固体酸之间固-固界面反应效率低的问题^[16], 但是, 离子液体仍普遍存在价格昂贵、黏度高等问题。相比之下, 无机熔融盐水合物, 如三水合溴化锂(LiBr·3H₂O, LBTH), 具有黏度低、价格低廉且能够溶解纤维素等优势^[17], 可以在较低的温度和酸性条件下促进酸性纤维素的水解^[18], 展现出巨大的实际应用潜力。例如, Wu等^[19]采用沸石为催化剂, 在140℃的LiBr·3H₂O体系中对纤维素(Avicel 101, DP≈171)进行水解, 获得了61%的葡萄糖收率。

综上所述, 目前固体酸用于纤维素催化水解研究体系中, 主要采用DP较低的微晶纤维素, 但依然存在葡萄糖得率较低的问题, 该催化体系难以用于高DP的天然纤维素的催化水解。为解决固体酸催化剂与纤维素固-固反应引起的传质受限的问题, 引入纤维素的溶解体系, 使其固体酸催化剂充分与纤维素大分子链接触, 提高水解效率。而无机熔融盐水合物如LiBr·3H₂O对纤维素具有高溶解和消结晶性能^[20], 协同固体酸催化, 能实现纤维素的高水解效率。基于此, 本文以天然细小纤维为研究对象, 考察固体酸耦合熔融盐体系对细小纤维水解性能的影响, 并提出适用于高DP的纤维素催化水解体系, 该研究将为农林生物质以及造纸工业纤维副产物的高效水解提供了新途径。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

棉浆浆板购于邯郸市腾达纤维科技有限公司(中国)。HZSM-5购于大连卓然环保科技有限公司(中国)。磷酸(H₃PW₁₂O₄₀)、离子交换树脂(Amberlyst 15)、溴化锂(99%)、氢氧化钠(99%, AR)购于麦克林(中国)试剂有限公司(中国)。硫酸(98%, AR)、硝酸(质量分数65 wt%~68 wt%)、乙醇(95%, AR)、柠檬酸三钠(95%, AR)、氯化锌(99%, AR)、磷酸(85%, AR)、氢氧化钠(95%, AR)、氢氧化钾(95%, AR)、盐酸(35%, AR)购于广州化学市试剂厂(中国)。糠醛渣购于山东金源生物科技有限公司(中国)。

1260 Infinity II型高效液相色谱(HPLC)购自安捷伦公司(美国)。IKA RCT basic 油浴磁力搅拌器购自艾卡仪器设备有限公司(德国)。电热鼓风干燥箱购自上

海一恒科学仪器有限公司(中国). TENSOR 27型光谱仪(FT-IR)购自布鲁克光谱仪器公司(德国). ASAP2460型全自动比表面积及孔径分析仪(BET)购自Micromeritics公司(美国).

2.2 原料与催化剂制备

2.2.1 细小纤维的制备

将100 g棉浆板在20 L水中浸泡12 h, 然后, 在瓦力打浆机(配重5.5 kg)下打浆2 h对浆料进行切断、纤维细化. 按照GB/T 42945-2023国标, 将得到的纤维在0.76 μm 的平板筛上进行筛分, 能通过筛网的纤维即为细小纤维. 最后, 将细小纤维(DP=961)在通风橱常温干燥12 h.

2.2.2 糠醛渣碳基催化剂的制备

由糠醛渣经过活化、煅烧、碘化而成^[21]. 具体过程如下: 将糠醛渣置于80℃烘箱中干燥24 h, 称取2 g干燥后的糠醛渣, 浸渍在2 mol/L的硝酸溶液中, 在60℃下磁力搅拌2 h之后过滤, 并用去离子水洗涤至中性, 于80℃烘箱中干燥12 h. 然后, 将处理后的糠醛渣与1 g的KOH充分研磨均匀. 在此基础上, 将上述经硝酸和活化剂预处理的糠醛渣置于管式炉中, 在氮气氛围中以5℃/min速度升温至350℃, 保温2 h, 再以5℃/min速度升温至500℃. 炭化结束后, 将获得的黑色固体用去离子水洗涤至中性, 于80℃烘箱中干燥12 h, 从而获得未碘化的碳基催化剂(FC).

碘化过程: 将0.3 g未碘化的碳基催化剂置于装有30 g浓硫酸的25 mL聚四氟乙烯衬的不锈钢高压釜中, 在150℃油浴中, 磁力搅拌8 h. 加热完成后, 将得到的黑色固体, 以热水洗涤至中性, 于80℃烘箱中干燥12 h, 从而获得碘化的碳基催化剂(FC-SO₃H).

2.2.3 LiBr·3H₂O熔熔盐水合物(LBTH)的配制

将无水溴化锂与去离子水以1:3的物质的量比混合, 搅拌至溶液澄清并冷却至室温, 得到LBTH熔融盐溶液.

2.3 细小纤维水解反应

细小纤维水解反应是在25 mL装有聚四氟乙烯衬的不锈钢高压釜中进行的. 将200 mg细小纤维和2~6 mL的LBTH溶液(质量分数60%)以及35~60 mg催

化剂混合加入反应釜中, 反应釜密封后置于油浴中加热至指定温度, 并反应特定的时间, 水解反应完成后, 将反应釜放入水浴中快速冷却, 之后对反应混合物进行过滤分析.

2.4 产物分析

滤液中HMF和葡萄糖分别用HPLC定量分析, 将反应液用去离子水稀释, 采用水系针头过滤器过滤后进样检测, 采用的色谱柱为BIO-RAD Aminex HPX-87H, 柱温为50℃, 检测器为示差折光检测器, 检测器温度40℃, 流动相为0.005 mol/L的硫酸溶液, 流速为0.5 mL/min. 通过二次水解法对反应过程中未转化纤维素的含量进行定量分析, 将水解反应液与质量分数8%硫酸溶液(体积比=1:1)混合均匀后, 在121℃的高压灭菌装置中水解1 h, 溶解的纤维素转化为葡萄糖, 对二次水解液中的葡萄糖进行定量分析. 纤维素的转化率(x)、葡萄糖的得率(y)和5-HMF的得率(z)根据以下公式进行计算, 所有催化剂活性评价实验均重复3次, 结果为平均数值:

$$x = \left(1 - \frac{(n_1 - n_2) * 0.9}{n_0} \right) \times 100\% \quad (1)$$

$$y = \left(\frac{n_2}{n_0} \right) \times 100\% \quad (2)$$

$$z = \left(\frac{n_3}{n_0} \right) \times 100\% \quad (3)$$

式中, n_0 为细小纤维中纤维素的物质的量, mol; n_1 为二次水解液中葡萄糖的物质的量, mol; n_2 为反应液中葡萄糖的物质的量, mol; n_3 为反应液中5-HMF的物质的量, mol.

2.5 催化剂的表征

FT-IR测试: 波数范围为400~4000 cm^{-1} , 扫描时间为32 s, 分辨率为2 cm^{-1} . 将样品与溴化钾粉末按照1:80的质量比压制成薄且透明的薄片进行扫描.

比表面积(BET)、孔体积和孔径分析: 测量前, 催化剂在120℃真空条件下处理12 h, 然后在-196℃下进行N₂物理吸附测量.

采用Boehm滴定法测定催化剂的总酸密度和强酸酸度^[22]: 分别将30 mL的NaOH或NaCl溶液(50 mmol/L)与0.1 g催化剂混合, 搅拌120 min. 反应结

束后, 用50 mmol/L标准盐酸将含有酚酞指示剂溶液20 mL滴定至中性pH. 消耗的标准酸体积记为 V (mL). 由于NaOH、NaCl分别能中和催化剂中的所有酸性基团和强酸基团. 可根据标准溶液的消耗量进一步计算中和的酸位点, 公式如下:

$$\text{总酸密度} = 1.5 \times \left(\frac{20}{1000} \times 50 - \frac{V_1}{1000} \times 50 \right) \times 10 \quad (4)$$

$$\text{强酸密度} = 1.5 \times \left(\frac{V_2}{1000} \times 50 \right) \times 10 \quad (5)$$

式中, V_1 为中和的标准HCl (50 mmol/L)的体积, V_2 为中和的标准NaOH (50 mmol/L)的体积.

2.6 催化剂的回收

将使用过的HZSM-5浸泡在90℃的1 mol/L NH_4Cl 溶液中3 h, 处理后的HZSM-5经过滤、干燥后收集, 并在550℃下煅烧3 h; 再次重复以上步骤, 即可得到再生的HZSM-5.

2.7 响应面统计分析

通过软件Design-Expert 13对自变量参数与响应值进行二次回归模型建立, 响应面设计与方差设计. 通过在Design-Expert软件中选择Box-Behnken中心组合原理进行响应面实验设计, 从而获得优化工艺条件^[20].

3 结果与讨论

3.1 催化剂特性分析

3.1.1 FT-IR

本文选取了商业中常用的固体酸催化剂开展细小纤维的水解研究, 主要包括杂多酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)、大孔离子树脂(Amberlyst-15)、分子筛(HZSM-5), 以及前期研究工作制备的碳基催化剂. 图1为所选取固体酸催化剂的FT-IR图. 由图所示, 选取催化剂在1638和3440 cm^{-1} 均出现了振动吸收峰, 其分别对应的是-COOH和-OH伸缩振动. 值得注意的是, 磷钨酸在1081 cm^{-1} 处的特征吸收峰对应于 PO_4 四面体中P-O的不对称伸缩振动, 981 cm^{-1} 处的特征吸收峰则对应于 WO_6 八面体中W-O (端氧)的伸缩振动, 790 cm^{-1} 处的特征吸收峰对应于W-O (角氧)的伸缩

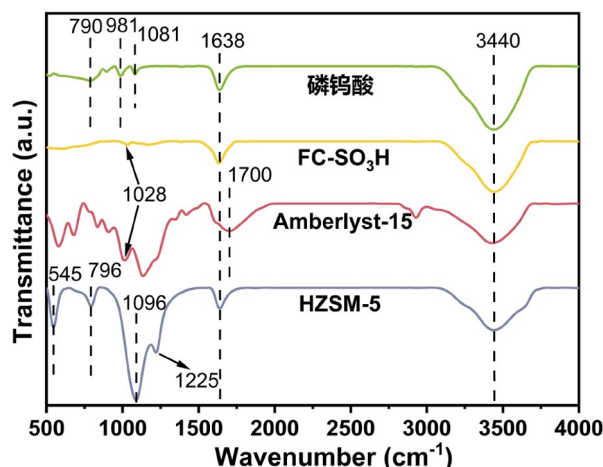


图1 (网络版彩图)不同催化剂的FT-IR光谱

Figure 1 (Color online) FT-IR spectra of different catalysts.

振动, 这三个吸收峰为典型keggin结构杂多酸 $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ 的特征吸收峰^[23]. 而FC-SO₃H与Amberlyst-15在1028 cm^{-1} 位置附近出现明显的特征峰, 对应的是S=O伸缩振动^[24], 表明催化剂中均负载了-SO₃H基团; 同时, Amberlyst-15在1700 cm^{-1} 的振动峰为苯环的骨架振动. HZSM-5在1096 cm^{-1} 处有一个非常强的振动峰, 在1225 cm^{-1} 处有一个明显的肩峰, 属于T-O-T (T为Al或Si)不对称拉伸构型. 在796 cm^{-1} 处有一个较弱的波段, 这是由于对应的T-O-T对称拉伸模式, 具有T-O-T面内弯曲特征, 而在450 cm^{-1} 处有一个较强的波段, 与T-O-T摇摆模式有关. 这些特征存在于含硅材料中. 700~850 cm^{-1} 区域较弱的特征峰和545 cm^{-1} 区域相当强的特征峰是MFI结构的典型特征^[25,26].

3.1.2 比表面积与酸度

对本研究中四种不同特性的固体酸催化剂的比表面积和酸性进行考察. 催化剂的结构特性是决定催化活性的关键性因素之一. 由表1所示, 磷钨酸、Amberlyst-15、HZSM-5、FC-SO₃H的酸密度分别为6.85、5.25、1.65和3.25 mmol/g. 磷钨酸展现出了最高的酸密度. 值得注意的是, HZSM-5具有最高的比表面积, 为165.53 m^2/g . 研究表明, 较高的比表面积更有利于底物分子与更多的活性位点接触, 加速催化速率及产物得率^[11].

表 1 不同催化剂的结构特征与酸活性

Table 1 Element content of various catalysis

催化剂	总孔体积 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)	比表面积 (m ² /g)	总酸密度 (mmol/g)	强酸密度 (mmol/g)
磷钨酸	0.023	9.35	9.43	6.85	3.09
Amberlyst-15	0.04	18.76	7.54	5.25	4.26
HZSM-5	0.11	4.69	165.53	1.65	0.53
FC-SO ₃ H	0.035	31.80	13.78	3.25	1.11

3.2 固体酸耦合LBTH体系的催化性能

3.2.1 固体酸与熔融盐协同作用探究

如表2所示, 分别在水相体系以及LBTH体系中探究四种固体酸催化剂对细小纤维水解效率的影响. 研究发现, 不加入催化剂时, 两种体系中均不能将细小纤维水解成葡萄糖. 当在水相体系中分别加入磷钨酸、FC-SO₃H、HZSM-5、Amberlyst-15催化剂后, 葡萄糖得率仅为0.8%、0.04%、0.1%、0.16%. 而当采用LBTH为溶剂体系时, 在相同的催化剂作用下, 葡萄糖得率可分别达到36.93%、35.52、52.23%、0%. 除了Amberlyst-15催化剂, 其他固体酸催化剂与LBTH均表现出明显的协同催化作用, 促进了细小纤维高效水解. 这主要是因为细小纤维素几乎不溶解于水相体系中, 固体酸催化剂与细小纤维存在“固-固”反应难的问题, 因此, 细小纤维水解效率较低; 而在LBTH体系中, LBTH可以将细小纤维消结晶并溶解, 极大提高了细小纤维与固体酸中活性位点的接触面, 水解效率大幅提升. 因此, LBTH和固体酸之间存在协同增效作用.

结合表1中固体酸催化剂的物理化学特性, 可以看出, 在水相反应体系中, 葡萄糖得率与催化剂总酸度及强酸酸度基本呈正相关, 即当催化剂总酸度和强酸酸度越大时, 葡萄糖得率越高. FC-SO₃H催化性能低于HZSM-5, 可能是由于HZSM-5的高比表面积使得Lewis酸能够更好地在水相中吸附糖苷键, 促进细小纤维水解, 因而表现出比强酸酸度高的FC-SO₃H更高的葡萄糖得率.

通过表2可知, Amberlyst-15在LBTH体系中具有较低的催化活性. 这可能是由于Amberlyst-15在高温的LBTH体系中不稳定, 酸位点被破坏^[27]. 而FC-SO₃H的总酸度虽然大于HZSM-5, 但葡萄糖得率相对较低, 这也主要是得益于HZSM-5具有更大的比表面积, 有利于细小纤维素与活性位点接触, 使得其获得了

表 2 固体酸催化剂水解细小纤维素^{a)}

Table 2 Solid acid catalyst hydrolyzes fine cellulose

催化剂	反应溶剂	葡萄糖得率	5-HMF得率
/	LiBr·3H ₂ O	/	/
/	H ₂ O	/	/
磷钨酸	LiBr·3H ₂ O	36.93%±2.07%	14.01%±2.21%
磷钨酸	H ₂ O	0.80%	/
FC-SO ₃ H	LiBr·3H ₂ O	35.52%±1.54%	3.39%±1.13%
FC-SO ₃ H	H ₂ O	0.04%	/
HZSM-5	LiBr·3H ₂ O	52.23%±1.34%	11.58%±1.06%
HZSM-5	H ₂ O	0.10%	/
Amberlyst-15	LiBr·3H ₂ O	/	/
Amberlyst-15	H ₂ O	0.16%	/

a) 反应条件: 反应溶剂3 mL, 催化剂50 mg, 细小纤维200 mg (含水率40%), 反应温度140℃, 反应时间90 min.

52.23%的葡萄糖得率^[11]. 此外, 磷钨酸催化剂具有相对高的强酸密度(3.09 mmol/g), 但因其反应过程为均相反应, 活性较高, 副反应较多, 5-HMF得率最高(14.01%). 而HZSM-5的强酸密度仅为0.53 mmol/g, 即可获得最高的葡萄糖得率(52.23%)和一定的5-HMF(得率11.58%), 揭示了较低催化剂强酸位点密度更有利于在LBTH中催化细小纤维转化为葡萄糖.

上述研究结果表明, HZSM-5耦合LBTH溶解体系展现出较好的协同催化, 故采用HZSM-5催化剂进行后续条件优化.

3.2.2 溶剂使用量筛选

考察不同溶剂用量协同HZSM-5催化细小纤维水解为葡萄糖的性能, 反应条件固定为催化剂50 mg、细小纤维200 mg (含水率40%)、反应温度140℃、反应时间90 min. 如图2所示, 随着溶剂体积的增大, 葡萄糖得率先升高后下降, 在溶剂体积达到4 mL时, 葡萄糖得率达到最高为62.31%, 5-HMF得率为7.8%. 这可能是由于当溶剂使用量逐渐增加时(≤4 mL), 反应体系中的细小纤维素溶解速率加快, 纤维素更容易与催化剂中活性位点接触, 使得细小纤维素高效水解为葡萄糖. 然而, 当溶剂使用量进一步增加时(>4 mL), 溶液中葡萄糖积累速率低于其降解速率, 导致进一步脱水形成5-HMF以及降解转化为胡敏素. 此外, 胡敏素的生成会堵塞催化剂孔隙, 最终导致葡萄糖得率与纤维素转化率的降低.

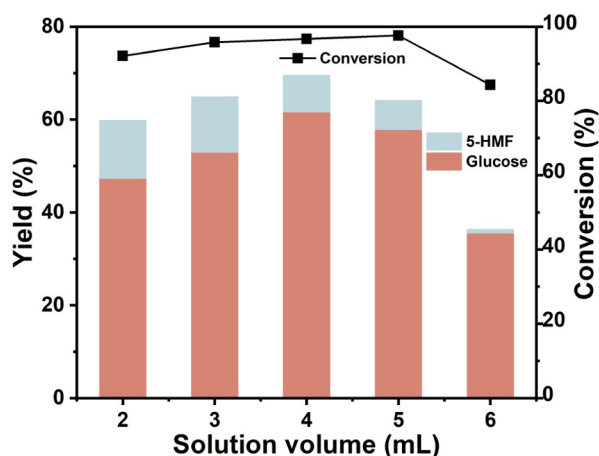


图2 (网络版彩图)不同溶剂体积对细小纤维水解的影响

Figure 2 (Color online) Effect of different solvent volumes on hydrolysis of fine fiber.

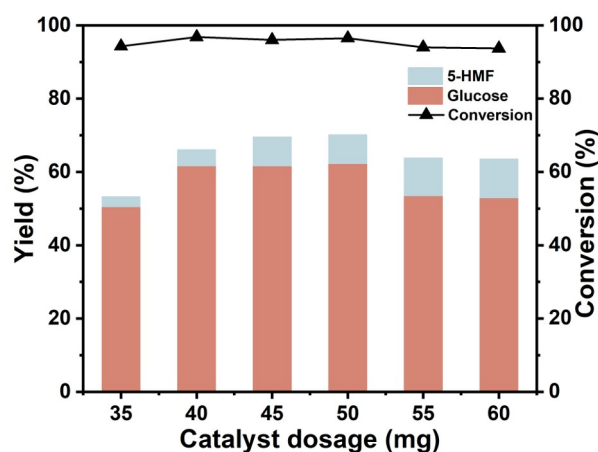


图3 (网络版彩图)不同催化剂用量对细小纤维水解的影响

Figure 3 (Color online) Effect of different catalyst dosages on hydrolysis of fine fiber.

3.2.3 催化剂用量筛选

设定反应条件如下: 溶剂4 mL、细小纤维200 mg (含水率40%)、反应温度140℃、反应时间90 min. 考察HZSM-5催化剂的用量对葡萄糖产率的影响. 如图3所示, 在催化剂用量为35 mg时, 细小纤维转化率、葡萄糖得率和5-HMF得率分别为94.3%、50.56%和2.63%, 表明较低催化剂用量具有较弱的催化活性, 导致其难以将细小纤维高效水解为葡萄糖. 此外, 较高的细小纤维转化率表明了反应体系中含有大量低聚葡萄糖未进一步转化. 随着催化剂用量从35 mg增加到50 mg时, 葡萄糖得率增加, 这主要是因为引入了更多的催化活性中心, 使得体系中的低聚葡萄糖高效转化为葡萄糖. 值得注意的是, 当催化剂用量增加到60 mg, 相比于50 mg催化剂, 副产物5-HMF的得率也从7.8%增加到10.5%, 这是因为HZSM-5用量增加使得Lewis酸位点浓度增大, 使得葡萄糖进一步被催化转化为5-HMF.

3.2.4 最佳条件探究

在确定了反应溶剂体积(4 mL)以及催化剂用量(50 mg)后, 探究反应温度和反应时间对催化剂HZSM-5催化水解细小纤维(200 mg, 含水率40%)制备葡萄糖的性能影响, 并进行条件优化.

为了获得较高的葡萄糖产率和较低的副产物得率, 探究了在一定反应温度(130~150℃)和一定反应时

间下的催化水解性能, 结果如图4所示. 在相同反应时间下, 葡萄糖产量随着温度的升高而增加, 当反应30 min时, 葡萄糖的收率在130℃时只有6.67%, 在140℃时达到35.74%, 而在150℃时可以达到65.55%. 此外, 在LBTH体系中, 反应效率受温度的影响很大, 温度升高, 反应速度加快, 但是随着温度的升高, 下游产物5-HMF的得率也在增加. 因此, 为了获得较高的葡萄糖收率并抑制下游产物的生成, 需要在较低的温度和较长的时间下进行反应, 但温度过低也会降低反应效率. 最终, 发现采用50 mg催化剂HZSM-5, 在4 mL的LiBr·3H₂O溶液中, 在130℃条件下反应240 min, 可以得到葡萄糖的最高得率70.52%.

3.2.5 响应面分析法优化

选取3个影响催化效果的实验因素(分别为温度(A)、时间(B)、溶剂体积(C))开展实验优化, 每组均采用50 mg的HZSM-5催化, 以细小纤维水解葡萄糖得率为评价指标, 利用design-expert 13软件设计Box-Behnken中心组合实验.

通过对表3中结果的分析, 获得ANOVA回归模型, 分析性能与各因素间的主效应结果(图5). 由于模型的显著性差异(*P*值)显著, 失拟项不显著, 说明实验因素受未知因素的干扰小. 而拟合检验的结果显著, 则说明构建的模型是有效的, 所以进行分析预测的结果是相对可靠的. 因此, 可以利用此回归方程确定反应过程

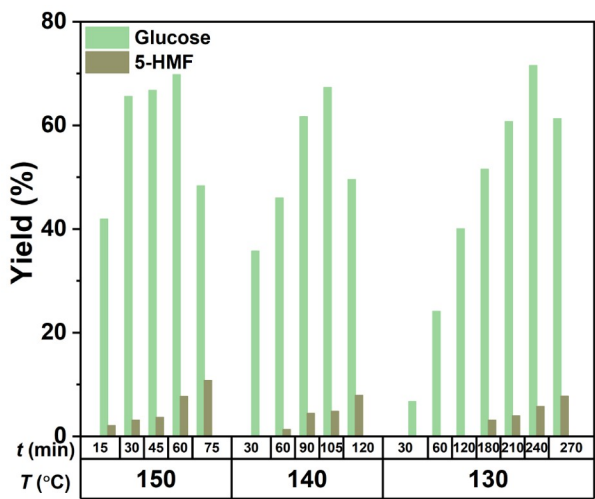


图 4 (网络版彩图)温度、时间对细小纤维水解的影响
Figure 4 (Color online) Effect of reaction temperature and time on the hydrolysis of fine fibers.

中葡萄糖得率的最优工艺。

P 值小于0.0001表示对葡萄糖得率影响非常显著; P 值小于0.0500表示对葡萄糖得率影响显著; P 值大于0.1000表示对葡萄糖得率的影响不显著。在这种情况下, A 、 AC 、 A^2 、 C^2 表示对葡萄糖得率影响非常显著; B 、 C 、 AB 、 BC 、 B^2 表示对葡萄糖得率的影响显著。模型的 P 值小于0.0001, 说明回归方程在统计上非常显著。残差和纯误差都很小, 决定系数 $R^2=0.9951$, 信噪比

表 3 方差结果分析

Table 3 Variance result analysis

来源	总和	自由度	均方	<i>F</i> 值	<i>P</i> 值	显著性
模型	4651.47	9	516.83	360.00	<0.0001	
A-A	475.86	1	475.86	331.46	<0.0001	
B-B	28.88	1	28.88	20.12	0.0028	
C-C	17.11	1	17.11	11.92	0.0107	
AB	71.40	1	71.40	49.74	0.0002	
AC	231.04	1	231.04	160.93	<0.0001	
BC	24.50	1	24.50	17.07	0.0044	
A ²	3096.82	1	3096.82	2157.10	<0.0001	
B ²	230.26	1	230.26	160.39	<0.0001	
C ²	238.11	1	238.11	165.85	<0.0001	
剩余量	10.05	7	1.44			
失拟	3.70	3	1.23	0.7761	0.5652	不显著
纯误差	6.35	4	1.59			
总和	4661.52	16				

为55.949, 信号够强, 说明本次实验可信度很高, 具有一定的实践意义。从而得出各因素对葡萄糖得率影响的二阶多项式回归方程:

葡萄糖得率: $Y(\%)=69.74-7.71A+1.90B+1.46C-4.23AB+7.60AC+2.48BC-27.12A^2-7.40B^2-7.52C^2$.

3.2.6 响应曲面图

图5所示是两因素交互作用的响应面三维空间曲线图, 陡峭程度反映影响的显著性, 响应面的曲面越大, 表明影响因素之间的差异更加明显, 而椭圆形的等高线则说明交互作用显著^[28]。根据结果显示, 三个特性对细小纤维水解纤维素的得率的影响从大到小进行排序为: 温度>时间>溶液体积。

响应面法预测的葡萄糖得率的最佳条件为: 温度128.64℃、反应时间243.07 min、溶剂体积4.06 mL, 葡萄糖得率的最高值为70.5%。将最佳条件进行修正, 温度129℃、反应时间243 min、溶剂体积4 mL, 得到葡萄糖得率为70.43%, 与预测值基本一致。因此, 响应面法分析得到的优化条件可靠。

3.2.7 HZSM-5的回收

催化剂的可回收性是衡量催化剂性能的重要指标。在商业化生产中, 具有良好可回收性的催化剂可以显著降低成本。在140℃反应105 min、催化剂用量

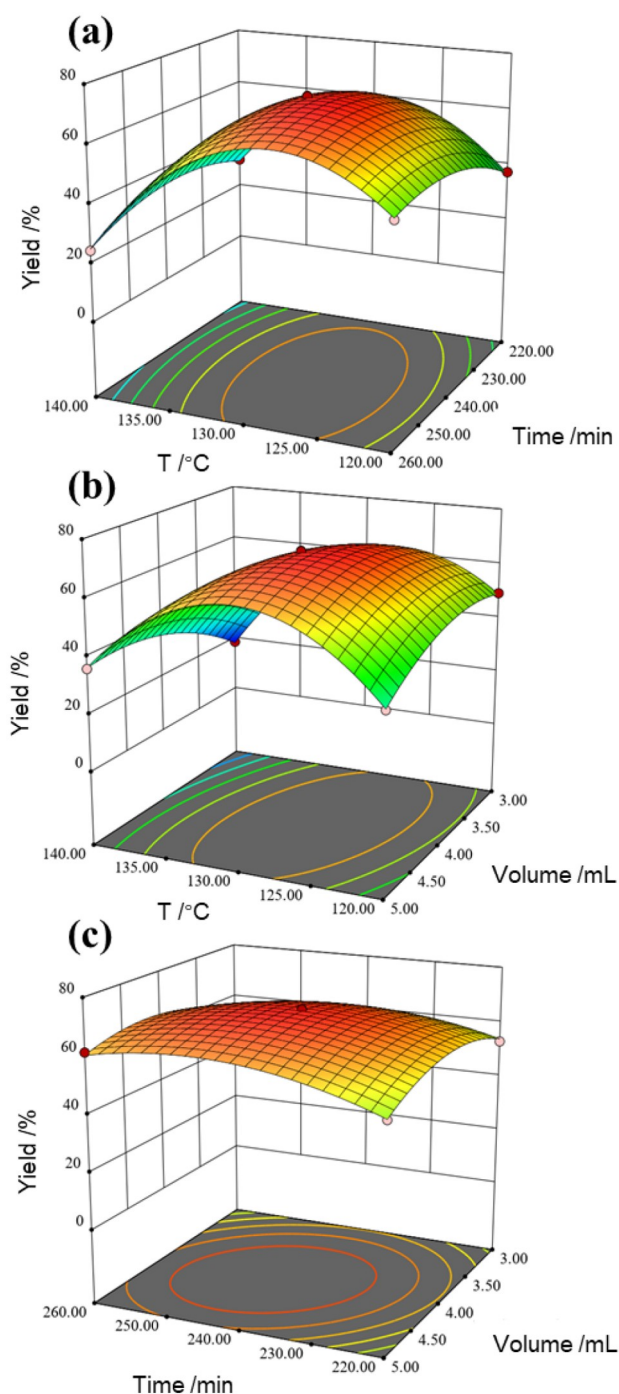


图5 (网络版彩图)各因素相互作用对葡萄糖得率影响的响应面图。(a) 温度和时间对葡萄糖得率的影响; (b) 温度和溶剂体积对葡萄糖得率的影响; (c) 时间和溶剂体积对葡萄糖得率的影响

Figure 5 (Color online) Response surface diagram of the interaction of various factors on the glucose yield. (a) The effects of temperature and time on the glucose yield; (b) the effects of temperature and solvent volume on the glucose yield; (c) the effects of time and solvent volume on the glucose yield.

50 mg条件下, 对催化剂HZSM-5的可回收性进行了研究, 结果如图6所示。随着催化剂的重复使用, 葡萄糖的产率逐渐降低: 催化剂循环使用1次后, 葡萄糖得率从67.29%下降到45.38%, 在循环使用第6次时, 葡萄糖得率为34.73%。催化活性的降低原因可能是由于HZSM-5框架中铝的溶出导致酸性位点的损失, 进而导致催化活性降低^[18]。由图7所示, 循环使用6次后的催化剂的红外谱图在 1384 cm^{-1} 处出现了新的振动峰, 这可能是由于部分框架铝碎裂后产生的新振动峰^[26]。结果表明, 经过多次循环后, 催化剂仍具有一定的活性。后续可通

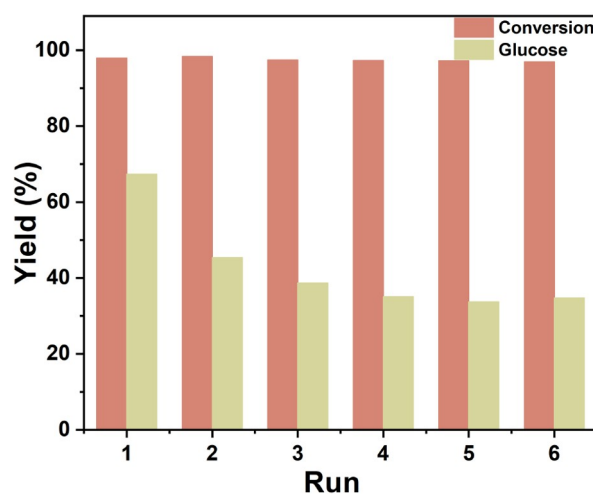


图6 (网络版彩图)催化剂的循环使用性能
Figure 6 (Color online) Recycling performance of catalyst.

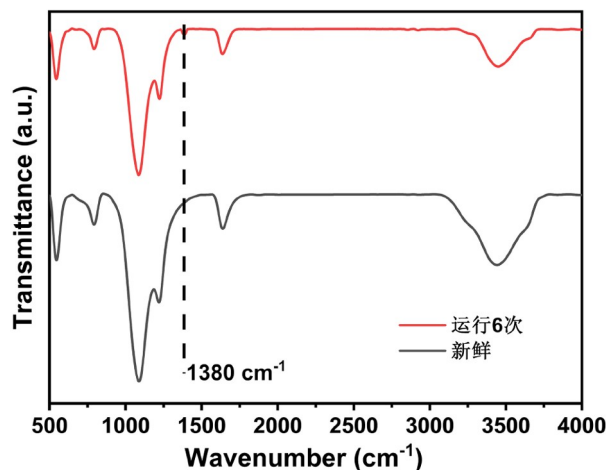


图7 (网络版彩图)循环前后催化剂的FT-IR对比
Figure 7 (Color online) FT-IR spectra of catalyst before and after cycling.

过进一步提高HSZM-5的金属框架稳定性, 从而提高催化剂在LBTH反应体系中的稳定性.

4 结论

本文提出适用于水解高分子量纤维素的固体酸耦合LiBr·3H₂O熔融盐催化体系, 发现固体酸催化剂与熔

融盐体系具有协同增效作用, 当催化剂的强酸酸度过高时, 易产生副反应从而导致葡萄糖得率下降, 而较低的强酸酸度会有利于葡萄糖得率的增加. 当采用HZSM+LiBr·3H₂O体系开展细小纤维水解反应时, 在129℃, 反应243 min后, 葡萄糖得率可以高达70.43%. 本研究拓展了纤维类废弃物高值化利用方向, 同时又可为制浆造纸工业中低值纤维素高效利用提供新思路.

参考文献

- 1 Zhang XZ. Preparation of spherical polyelectrolyte brush and its application in wet end papermaking (in Chinese). *Doctoral Degree*. Wuhan: Wuhan University, 2016 [张雄志. 球形聚电解质刷的制备及其在湿部造纸中的应用研究. 博士学位论文. 武汉: 武汉大学, 2016]
- 2 Du HJ. *East China Pulp Paper Industry*, 2021, 51: 37–40 (in Chinese) [杜航军. 华东纸业, 2021, 51: 37–40]
- 3 Koshikawa M, Isogai A. *J Material Cycle Waste Manage*, 2004, 6: 64–72
- 4 Li H, Riisager A, Saravanamurugan S, Pandey A, Sangwan RS, Yang S, Luque R. *ACS Catal*, 2018, 8: 148–187
- 5 Yabushita M, Kobayashi H, Fukuoka A. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 145: 1–9
- 6 Juturu V, Wu JC. *Renew Sustain Energy Rev*, 2014, 33: 188–203
- 7 Raj T, Singh V. Raj T, Singh V. *Ind Crops Prod*, 2024, 210: 118127
- 8 Camacho F, González-Tello P, Jurado E, Robles A. *J Chem Technol Biotechnol*, 1996, 67: 350–356
- 9 Yang P, Kobayashi H, Fukuoka A. *Chin J Catal*, 2011, 32: 716–722
- 10 Pang Q, Wang L, Yang H, Jia L, Pan X, Qiu C. *RSC Adv*, 2014, 4: 41212–41218
- 11 Zeng M, Pan X. *Catal Rev*, 2022, 64: 445–490
- 12 Wang X, Wu X, Guo K, Ren J, Lin Q, Li H, Wang X, Liu S. *Catal Lett*, 2020, 150: 138–149
- 13 Dai Y, Geng M, Tao Y, Zhang Z, Feng C, Huang J, Liu F, Na H, Zhu J. *Carbon*, 2023, 206: 72–83
- 14 Pang J, Wang A, Zheng M, Zhang T. *Chem Commun*, 2010, 46: 6935
- 15 van Rantwijk F, Sheldon RA. *Chem Rev*, 2007, 107: 2757–2785
- 16 Guo H, Qi X, Li L, Smith Jr. RL. *Bioresource Tech*, 2012, 116: 355–359
- 17 Yang YJ, Shin JM, Kang TH, Kimura S, Wada M, Kim UJ. *Cellulose*, 2014, 21: 1175–1181
- 18 Deng W, Kennedy JR, Tsilomelekis G, Zheng W, Nikolakis V. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 5226–5236
- 19 Wu T, Li N, Pan X, Chen SL. *Cellulose*, 2020, 27: 9201–9215
- 20 Franzyshe SK, Schiavelli MD, Stocker KD, Ingram MD. *J Phys Chem*, 1990, 94: 2684–2688
- 21 Lin QX. Solvent effect and reaction mechanism in the conversion of xylose to furfural (in Chinese). *Doctoral Degree*. Guangzhou: South China of Technology, 2020 [林琦璇. 木糖转化为糠醛过程中溶剂效应和反应机理的研究. 博士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2020]
- 22 Boehm HP. *Carbon*, 2002, 40: 145–149
- 23 Zhang FR. Study on synthesis and catalytic properties of magnetic solid acid (in Chinese). *Master's Degree*. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2020 [张发蓉. 磁性固体酸的合成及其催化性能的研究. 武汉: 武汉工程大学, 2020]
- 24 Wen Z, Cao F, Liu ZH, Xue B. *J Changzhou Univ (Nat Sci Edit)*, 2022, 34: 30–38 (in Chinese) [温哲, 曹菲, 刘宗辉, 薛冰. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34: 30–38]
- 25 Ribeiro LS, Rey-Raap N, Figueiredo JL, Melo Órfão JJ, Pereira MFR. *Cellulose*, 2019, 26: 7337–7353
- 26 Coudurier G, Naccache C, Viedrine JC. *J Chem Soc Chem Commun*, 1982, 24: 1413
- 27 Dutta PK, Shieh DC, Puri M. *Zeolites*, 1988, 8: 306–309
- 28 Wang Y, Zhao D, Chen G, Liu S, Ji N, Ding H, Fu J. *Renew Energy*, 2019, 133: 317–324

Selectively catalytic hydrolysis of fine fiber to produce glucose by solid acid catalyst in a molten salt system

Jie Yin, Xingjie Wang, Yao Liu, Ruonan Zhu, Junli Ren^{*}

State Key Laboratory of Pulp and Paper Engineering, School of Light Industry Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

**Corresponding author (email: renjunli@scut.edu.cn)*

Abstract: Glucose, a vital chemical feedstock, can be produced through the catalytic hydrolysis of renewable cellulose. Most recently, researchers have identified solid acid catalysts as promising candidates for the hydrolysis of low degree of polymerization (DP) microcrystalline cellulose to glucose because solid acid catalysts are favored for the great recyclability, ease separation, and low corrosiveness. However, it is difficult for the hydrolysis of high DP cellulose due to the solid-solid reactions, resulting in low hydrolysis efficiency of cellulose. In view of the good solubility of cellulose in molten salt hydrates such as $\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, this work investigated the hydrolysis of fine fibers (DP=961) catalyzed by solid catalysts coupled with the molten salt hydrates. The physicochemical characteristics of different solid acid catalysts were compared, and the synergistic effects of solid acid catalysts combined with a $\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ molten salt system was explored for the hydrolysis of fine fibers. The results show that the HZSM-5 solid acid coupled with $\text{LiBr} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ molten salt system exhibits excellent catalytic performance, achieving a high glucose yield, where a glucose yield of 70.43% was obtained at 129 °C after 243 min of hydrolysis. This research provides a new route for the efficient preparation of glucose from the hydrolysis of natural cellulose.

Keywords: fine fiber, solid acid, molten salt hydrates, hydrolysis, glucose

doi: [10.1360/SSC-2024-0215](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0215)