

固体酸降解木质纤维素的研究进展

刘超英, 杨晓瑞, 束艳方, 梁金花, 朱建良*

(南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏南京 210009)

摘要:合理开发与利用生物质类可再生资源是近年来研究的焦点,然而如何将其资源化利用是需要解决的热点问题。目前,催化降解木质纤维素的工艺方法种类较多,本文主要阐述了用于降解纤维素的多种固体酸催化剂,从不同方面分析了这些催化剂催化降解纤维素工艺过程的优缺点。在众多固体酸催化剂中纳米金属氧化物具有较好的应用前景。固体酸催化降解纤维素的过程较为复杂,影响因素众多,该方法的工业化应用仍需进一步探索。

关键词:固体酸,催化降解,纤维素

Research progress in degrading Lignocellulose by solid acid

LIU Chao-ying, YANG Xiao-rui, SHU Yan-fang, LIANG Jin-hua, ZHU Jian-liang*

(College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Rational development and utilization of biomass research has attracted a widely attention in recent years, but how to make use of its resources is a hot issue to be resolved. Currently, the catalytic processes for lignocellulose degradation are diversity, recent research progress at home and abroad for various solid acid catalyst in degradation of cellulose was described in this paper, the merits as well as drawbacks of these method were analyzed in catalytic degradation of cellulose from different aspects. Among these solid acid, the nano metal oxide has a better prospect. The process of catalytic degradation of cellulose through solid acid is complicated, with a variety of resulting factors, to realize industrial application of this method needs further study.

Key words: solid acid; catalytic degradation; cellulose

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2016)07-0387-05

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2016.07.066

随着能源短缺和环境恶化的日益加重,人们开始寻求可替代化石燃料等非可再生能源的新能源。生物质能源作为仅次于煤炭、石油、天然气的第四大资源,已经引起了世界各国学者的广泛关注^[1]。生物质能源如:各种农作物秸秆、草、木等,不仅来源广泛而且容易再生,但是它们中大部分都被遗弃、焚烧或填埋,得不到充分利用,而且还会引起环境污染等其他问题,例如焚烧秸秆会污染大气,影响空气质量,造成雾霾等现象。研究这类生物质能源的利用不仅可以减缓能源危机,而且可以改善环境。目前生物质的开发利用途径主要有化学法、物理法、物理化学法、生物法和热化学法等,通过这些方法可以将生物质能源转化为二次能源,例如固体燃料(木炭或成型燃料)、液体燃料(生物柴油、甲醇、乙醇和植物油等)和气体燃料(氢气、生物质燃气和沼气等)^[2],并应用于化工等领域。

自然界中存在的生物质资源其主要成份为木质纤维素,包括:纤维素、半纤维素、木质素等,然而它们的直接利用率不高,需要经过处理后才能被充分

应用。降解木质纤维素的传统方法主要有酶法、稀酸法和浓酸法等。虽然这些工艺方法比较成熟,但是它们难以工业化应用,其原因主要有所用催化剂对设备具有腐蚀性、后处理工艺过程复杂、所产生的废酸碱污染环境、催化剂价格昂贵等。近年来,采用固体酸催化剂水解木质纤维素的方法逐渐引起了诸多学者的关注。固体酸降解法不仅克服了传统方法的缺点,而且反应过程中催化剂具有高选择性、高稳定性、可重复再生使用等优点,是一种环境友好的工艺路线。本文主要阐述了用于降解纤维素方面的固体酸催化剂,并分析了各个催化剂在降解过程中的优缺点。其中金属化合物类固体酸催化剂,不仅具有其他固体酸的优点,而且该催化剂的催化活性高、热稳定性好,具有广泛的应用前景。

1 固体酸催化剂降解纤维素的研究现状

1.1 固体杂多酸

固体杂多酸(heteropoly acids,简称HPA)是一类通过氧原子桥联杂原子(中心原子)和金属原子(配位原子)组成的具有强酸性多核配位物。与传统有

收稿日期:2015-05-15

作者简介:刘超英(1990-),女,硕士研究生,研究方向:工业催化,绿色能源技术,E-mail:liuchaoying@njtech.edu.cn。

*通讯作者:朱建良(1964-),男,博士,教授,主要从事工业催化、加氢技术及其反应器研究,E-mail:jlzhu@njtech.edu.cn。

基金项目:国家“863”计划重大项目(2011AA02203)。

机酸不同的是:固体杂多酸是一种双性催化剂,既具有酸性又具有氧化还原性,且溶于极性溶剂,也可以在分子和原子水平上对其进行设计和合成新型催化剂^[3]。其中 Keggin 型杂多酸最为常见,其结构式表示为 $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ ($X = P, Si, As, Ge, Fe$ 等, $M = Mo, W, V, Ta$ 等),例如 $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW)、 $H_4SiW_{12}O_{40}$ (HSiW)、 $H_3PMo_{12}O_{40}$ (HPMo)、 $H_4SiMo_{12}O_{40}$ (HSiMo)等^[4]。

自日本实现了第一个杂多酸催化丙烯水合制异丙醇的项目,固体杂多酸便逐渐应用于多个领域^[3],其中主要涉及酸催化,氧化催化,双功能催化方面。杂多酸催化剂在催化降解木质纤维素方面也有显著的效果。牟莉等^[5]人研究并对比了四种不同强度的酸在玉米秸秆降解方面的差异。由表征结果可知,磷钨杂多酸不同于盐酸、甲酸、对甲基苯磺酸,在杂多酸的作用下,秸秆中纤维素的 β -1,4-糖苷键抱团现象最不明显,且糖苷键抱团变得细碎、呈片状和球状。因此,杂多酸对降解纤维素的作用比其它三种酸更为显著。Tian Juan 等^[6]研究了杂多酸 $H_3PW_{12}O_{40}$ 对水解纤维素的影响,葡萄糖产率随反应过程中杂多酸 HPW 用量的增加而增加,这表明催化剂表面的酸性位点对催化过程起重要作用。

为了增加杂多酸的酸性位点,往往需要把杂多酸负载到稳定相或比表面积较高的载体上。Tian Juan 等^[7]制备了一系列不溶的铯类杂多钨酸盐 $Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$ ($x = 1\sim 3$),并考察了其在水溶液中水解纤维素的情况。结果得出,该催化剂中 Cs 的含量对催化降解效果具有显著的影响,比较得知 $Cs_1H_2PW_{12}O_{40}$ 做催化剂时,反应液中葡萄糖和总还原性糖的得率较高;而 $Cs_{2.2}H_{0.8}PW_{12}O_{40}$ 做催化剂时,葡萄糖和总还原性糖的选择性最高。除了制备杂多酸盐类催化剂外,也可将杂多酸催化剂与金属类催化剂联合使用以将纤维素转化为稳定性更高的糖醇。Palkovits 等^[8]将杂多酸(HPA)与负载有钌(Ru/C)的催化剂结合可将纤维素直接催化转化为 $C_4\sim C_6$ 的糖醇,在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、7 h 的条件下产率高达 81%,也可将其应用于云杉类木质材料,在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、5 h 的条件下糖醇的产率为 65%。

固体杂多酸催化剂在多个催化领域已广泛应用,然而该催化剂在催化降解木质纤维素方面还处于实验室研究阶段,大规模应用还需进一步探索。

1.2 沸石分子筛

沸石是一类由 TO_4 ($T = Si, Al, P$ 等)四面体构成、具有规整孔结构的无机晶体^[9]。沸石分子筛不同于其他固体酸催化剂的原因在于其孔道结构均匀、大小一定、比表面积高等。分子筛中既含有 B 酸也有 L 酸,其中 B 酸来源于骨架四面体铝,L 酸来源于非骨架六面体,这是由于分子筛中铝含量及分布的不同引起的^[10],同时具有两种酸的特性决定了其较强的催化性能。分子筛催化剂的另一个催化特性是分子筛中 Si/Al 比例的不同也会导致其催化性能有很大的区别。Srinivasan 等^[11]考察了几种不同 SiO_2/Al_2O_3 比例的分子筛对纤维素热解产芳烃的影响。

沸石分子筛的酸性越强,其 Si/Al 比例就越小。当 Si/Al = 30 时,芳烃产率最大,而当 Si/Al = 280 时,热解纤维素所得的芳烃量最低。

近年来,许多科研人员为了寻求反应活性高、选择性好、稳定性强的环境友好型分子筛催化剂,已经研发出了一系列的组合型催化剂。为了提高沸石分子筛的酸催化活性,Abou-Yousef 等^[12]考察了在离子液体中,沸石和碱土金属氯化盐的催化体系对纤维素降解产羟甲基糠醛的影响。在 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 、30 min 的反应条件下,沸石/LiCl 催化体系中所获得的羟甲基糠醛最多,产率高达 70.3%,而且两种碱金属氯化盐的催化效果要优于一种碱金属氯化盐。

Negoi 等^[13]通过等体积浸渍法制备了 $M(Ru, Ir, Pd, Rh) - BEA$ 分子筛催化剂,结果表明,在原材料(纤维素和葡萄糖)不同的条件下,将其转化为山梨醇的选择性仅与金属的 d 带宽度相关,即: $Ir > Ru > Rh > Pd$ 。由于 Ru 催化剂比其它催化剂的活性较高,且在有水的情况下,可能会产生具有质子酸性的 H^+ 和 $[Ru(H_2O)_5OH]^{2+}$,因此采用 3% 质量分数的 Ru-BEA 催化加氢葡萄糖可产生 72.8% 的山梨醇,而用相同浓度的 Ir-BEA 催化剂得到的山梨醇产率为 55.3%。沸石分子筛不仅可以负载贵金属,也可以负载常见的金属,Aainaa 等^[14]制备了 Fe/HY 催化剂,并考察了其在离子液体中催化降解纤维素和棕榈油生物质的反应活性。该催化剂不仅易于分离而且可以重复反应 5 次,与其他沸石分子筛相比, HY 型分子筛的大孔结构更易于水解纤维素。沸石分子筛与金属组合的催化剂不仅具有酸催化活性,而且糖在金属的作用下也可进一步加氢转化为醇。

近来,沸石分子筛在降解生物质方面的应用越来越广泛,相比于其他固体酸催化剂,沸石分子筛型催化剂的水热稳定性较好,其酸性中心不易脱落。然而由于分子筛孔道过小,降解较小颗粒的物料时,易造成孔道堵塞而导致催化剂中毒失活,该催化剂的可重复性较差,具有一定的局限性。

1.3 离子交换树脂

离子交换树脂是一类带有离子交换活性基团的网状结构型高分子化合物。其作为一种固体酸催化剂,在酯化、烷基化、异构化、加成等有机催化反应中应用较为广泛^[15]。然而,由于其强酸性,离子交换树脂也可应用于催化降解木质纤维素。杨晓瑞等^[16]首次采用强酸性阳离子交换树脂催化水解秸秆,并得出在最佳条件下还原性糖和总糖的含量分别为 33.45% 和 39.65%。

树脂型固体酸催化剂主要有大孔型树脂催化剂(如 Amberlyst-15)、全氟磺酸型树脂催化剂(Nafion-H)、超强酸化的树脂催化剂(如 $TiCl_4/A-15$)、一般改进的树脂催化剂和金属/树脂型催化剂(如 Pt/A-15)五类^[17]。其中大孔型和全氟磺酸型树脂催化剂在木质纤维素催化降解方面应用较多,而且近年来许多研究学者越来越倾向于以树脂型固体酸为催化剂,离子液体为溶剂的反应体系水解纤维素。Qi Xinhua 等^[18]在制备 5-羟甲基糠醛的过程

中采用大孔型阳离子交换树脂为催化剂, [EMIM][Cl]类离子液体为反应介质催化水解纤维素, 得到产率高达80%的葡萄糖。而此前Kim等^[19]就考察了[EMIM][Cl]离子液体对水解纤维素的影响, 并用Nafion-NR50催化降解纤维素, 得出葡萄糖产率由2.1 mol% (未用离子液体预处理) 增加到35 mol% (已处理), 结果表明, 离子液体对纤维素的预处理是必要的。

最近, Yang Hui等^[20]用一种Fe-resin型催化剂在5 wt% (质量分数) NaCl水溶液中选择性降解纤维素, 获得了高达90.9%的转化率, 其中葡萄糖和乙酰丙酸的产率也分别达到了38.7%和33.3%。溶液中的NaCl对纤维素的结构具有一定的破坏作用, 同时采用Fe-resin型催化剂克服了传统离子树脂中 SO_4^{2-} 易流失的现象, 而且该催化剂是一种双功能型催化剂。Fe-resin催化剂的双功能性一方面表现为催化剂中的路易斯酸可将纤维素解聚为可溶性糖, 另一方面表现为催化剂中释放出的铁离子将可溶性糖解聚为单糖并进一步催化转化为乙酰丙酸。因此, 该催化剂具有一定的应用前景。

树脂型固体酸催化剂具有重复利用率高, 寿命长等优点。采用树脂型催化剂降解纤维素产糖的同时也能够有效地除去一些杂质和离子, 纯化糖液, 从而得到纯度较高的产品。然而, 该催化剂再生的过程中会产生大量的废液, 且再生周期较长, 普遍适用性较差。

1.4 固体超强酸

固体超强酸是一种经典的具有 $\text{SO}_4^{2-}/\text{M}_x\text{O}_y$ 型的, 以某些金属氧化物(M_xO_y)为载体, SO_4^{2-} 为负载物的固体催化剂^[21]。首例固体超强酸的报道是Hino等^[22]制备的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, 由于其反应条件温和, 选择性高等优点迅速成为人们研究的焦点。

王云凤等^[23]利用沉淀浸渍法制备了纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固体超强酸催化剂, 通过其对玉米秸秆的催化降解得出, 在240℃, 氢气压力1.0 MPa, 反应2 h的条件下, 玉米秸秆的转化率达84%以上。乐治平等^[24]人通过水热合成法制备了固体超强酸 $\text{Cl}^-/\text{Fe}_2\text{O}_3$, 并将其应用于稻草、毛竹和玉米秸秆类生物质, 在300℃, 2 h的条件下, 毛竹和玉米的残渣率降低到0, 且分离出的催化剂还可多次重复利用。但是, 上述反应中的反应温度都比较高, 而Martin-Mingot等^[25]人在低于20℃, 少于30 min的条件下使用固体超强酸 HF-SbF_5 便可将纤维素水解为可溶性碳水化合物, 其中葡萄糖产率达到68%。该催化剂催化降解过程的优点在于反应温度低, 时间短, 选择性高, 这为生物质资源转化为附加值高的化学品开辟了新的途径。

单组分固体超强酸催化剂在实际应用中, 活性组分 SO_4^{2-} 易流失, 而且在高温条件下催化剂容易失活^[26]。虽然反应刚开始时催化活性较好, 但是寿命较短, 稳定性较差, 因而可通过对催化剂的载体进行改性。张宁^[27]考察了 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 复合催化剂对花生壳的催化作用, 在242℃, 30 min的工

艺条件下, 水解花生壳制备乙酰丙酸的产率高达35.22%。Lu Qiang等^[28]将制备的磁性固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与无磁性的固体酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 催化性能相比, 结果如表1所示, 发现磁性固体超强酸 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2-\text{Fe}_3\text{O}_4$ 将纤维素和杨树木材转化为左旋葡萄糖酮的催化性能略优于无磁性的固体酸, 好于无机酸。而且, 磁性固体酸较易分离, 所产生的废酸较少, 更容易广泛应用。

表1 不同催化剂和原料的

左旋葡萄糖酮(LGO)产率的定量分析(wt%)

Table 1 Quantitative determination of the LGO yields from different catalysts and feedstocks (wt%)

项目	H_2SO_4	H_3PO_4	$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$	$\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2-\text{Fe}_3\text{O}_4$
纤维素	8.52	14.92	14.95	15.43
杨木			6.82	7.06

具有较强酸性的固体超强酸催化剂, 在水热条件下活性组分易流失, 催化剂易失活。改性的复合型多组分催化剂虽然可以解决酸性位点易流失的问题, 然而该类催化剂的制备工艺复杂, 影响因素众多, 还需深入研究。

1.5 金属类化合物

金属类化合物型固体酸催化剂一般主要为单一金属氧化物、复合金属氧化物、改性的酸性金属氧化物和介孔金属氧化物等, 除了有其他固体酸催化剂的优点外, 还具有催化活性高、热稳定性好等优点^[29]。其中改性的酸性金属氧化物一般称为固体超强酸, 此前已经叙述过此类催化剂在木质纤维素方面的应用, 本部分主要介绍其他类的金属型固体酸在纤维素催化方面的应用。单一金属氧化物在木质纤维素方面的应用主要是催化热解, 如曹巍巍等^[30]分别以3种过渡金属氧化物 Fe_2O_3 、 Co_3O_4 、 NiO 为催化剂, HZSM-5为载体, 在微波反应器中对松木、水曲柳和玉米芯进行催化热解研究, 结果表明, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{HZSM-5}$ 有利于产率的提高, 最高可达45.4% (水曲柳)。Sinag等^[31]分别采用纳米材料 SnO_2 和 ZnO_2 在水热条件下催化转化纤维素, 通过各种分析技术(气相、液相、离子色谱和紫外)对气态产物和液态产物进行分析测定, 结果表明不同温度下纳米 SnO_2 和 ZnO_2 催化剂都能对水-气变换反应有一定的影响, 但是该催化过程中所需温度都较高(不低于300℃)。而复合型金属氧化物具有反应温度较低、催化活性更高、稳定性更好的优点。

降解纤维素所采用的复合型氧化物大部分采用含有两种金属的氧化物, 如Yang Fang等^[32]用一系列混合金属氧化物 $\text{M}_x\text{O}-\text{ZrO}_2$ 在温和的水热条件下水解棉纤维素, 结果发现由于 $\text{ZnO}-\text{ZrO}_2$ 的四方相结构, 具有较多的酸性位点, 故其水解能力较好。Takagaki等^[33]考察了层状纳米层片过渡金属化合物 HNbMoO_6 水解多糖, 并将其催化效果与几种树脂类固体酸和沸石分子筛类固体酸相比较, 发现前者优于后者。这是因为该纳米层片过渡金属化合物的层状特性使得多糖易于嵌入化合物的夹层中水解, 充

分利用了催化剂内部的酸性位点,表现出了较强的催化性能。

金属类化合物催化降解纤维素的过程中,除了金属类氧化物外,也可以是金属氯化物。Peng Lincai 等^[34]研究了几种不同过渡金属的氯化物(CrCl_3 、 FeCl_3 、 CuCl_2 和 AlCl_3)对纤维素的催化影响,虽然金属氯化物对纤维素也具有一定的催化降解作用,但不同催化剂的降解效果并不相同,其中 CrCl_3 的催化活性最好, AlCl_3 的选择性优于 CrCl_3 。这类催化剂的催化性能与金属氯化物反应体系的 pH 有关,也与金属氯化物的类型有关,因为不同的金属氯化物在水溶液中会形成不同的水合配合物。

最近,具有独特结构特性及类贵金属催化剂性质的纳米金属氧化物是催化降解木质纤维素研究的一大热点。纳米材料已被广泛的应用于石油、化工、能源、涂料、生物及环境保护等许多领域,国际上已经把纳米粒子催化剂称为第四代催化剂^[35]。然而,对于该类催化剂的研究还处于初始阶段,对于该类催化剂的工业化应用还有待于进一步考察。

1.6 碳基固体酸

碳基固体酸是一类利用含碳材料(如纤维素、糖类等)制备的一系列磺酸负载型固体酸,不同的制备方法所得到的催化剂也不相同^[36]。一般境况下所制备的碳基固体酸通常都有 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 官能团,并起到重要的催化作用。但是采用不同碳材料制备的催化剂的催化效果也有很大差异,申曙光等^[37]分别用磁性碳纳米管、葡萄糖和炼焦酚渣为碳源制备了磺化碳固体酸,除了对催化剂的结构和活性基团进行各种 XRD、FTIR、 ^{13}C NMR 和 SEM/TEM 分析表征外还比较了碳基固体酸对纤维素的水解效率。结果显示具有较大比表面积的碳纳米管固体酸可提高反应的水解效率,且其磁性特征有助于固固分离;而酚渣基固体酸除了具有 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ 官能团外还具有苯环结构和甲基等烷基侧链,提高了其催化性能。与传统碳材料所制得的固体酸催化剂相比,虽然这两种催化剂的催化效果较好,但后者的原料成本较低且其烷基侧链利于催化降解。

除了制备单组份的碳基催化剂外,也可制备出具有双功能的碳基催化剂,即在制备磺化碳固体酸的过程中加入一些其他成分,制备出具有多功能的催化剂。王华瑜等^[38]用热解的方法合成了磁性碳基磺酸化固体酸催化剂($\text{Fe}/\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$),并从各个方面分析评价了该催化剂的结构特征及其对纤维素的水解特性。并得出,在 $140\text{ }^\circ\text{C}$, 反应 12 h 的条件下,纤维素的转化率达到 40.6%。而 Onda^[39]也研究了 $\text{Pt}/\text{AC}-\text{SO}_3\text{H}$ 磺化碳催化剂对多糖的水解影响,并得出这种新型的双功能催化剂不仅可以水解多糖,而且在水热条件下可经空气将葡萄糖氧化成葡萄糖酸。双功能型催化剂不仅催化活性高,而且便于固液分离,但是该催化剂表面的酸性官能团易于脱落稳定性较差,这个问题还有待于进一步解决。

磺酸基固体酸催化剂也可以在离子液体或其他溶剂中反应,且极大的提高了产物的收率。Bai

Yuanyuan 等^[40]研究了碳基催化剂在离子液体中对纤维素的催化作用,实验表明离子液体中水的含量对降解纤维素起着重要作用,当水含量为 10% 时总还原性糖的产率达到 81.8%。这是因为水在整个体系中起着平衡纤维素水解和葡萄糖含量稳定的作用,而含水量太高则会使得反应体系变成浆状。Dora 等^[41]研究了由生物质制备的无定形碳基催化剂在甲醇溶液中的反应,该催化剂在 $275\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min 内便可将纤维素催化转化为产率高达 90% 的 α,β -甲基葡萄糖苷。广泛应用碳基固体酸的一大优势就是该催化剂可以吸附 β -1,4 葡聚糖单元,从而将纤维素转化为其他小分子化合物,这是其它催化剂无法完成的。

制备碳基固体酸催化剂的原料广泛易得,且制备过程简单。然而,该类催化剂是一类磺酸负载型催化剂,具有酸性位点易流失的缺点,且该类催化剂是一种新型的固体酸催化剂,普遍性较差,仍需不断研究。

2 展望

采用固体酸催化剂催化降解纤维素优于传统的工艺降解方法,具有良好的工业应用前景。其中,杂多酸催化剂水解纤维素还处于实验室研究阶段。沸石分子筛催化剂催化降解较小颗粒的物料时,易造成孔道堵塞,导致催化剂失活。树脂型固体酸催化剂再生周期长,普遍适用性较差。超强酸及碳基固体酸催化剂还无法完全解决水热反应过程中酸性位点易流失的问题,这些缺陷导致此类催化剂工业应用价值不高,还需进一步探索。金属化合物类催化剂具有不同于其他几类催化剂的优点,尤其是纳米金属氧化物在催化转化纤维素方面具有广阔的应用前景。此外,还可以考虑将不同类型的固体酸催化剂联合使用,考察联合型催化剂对纤维素的催化效果,预计将会有较好的研究前景。在降解纤维素的反应过程中,反应介质及原料预处理方式的不同对纤维素的降解也有很大的影响。木质纤维素的降解过程比较复杂,因素众多,大规模化的应用需要经过一个漫长的时期。

参考文献

- [1] 章恬. 中国生物质能开发利用的政策法律研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2013.
- [2] 袁振宏, 吴创之, 马隆龙. 生物质能利用原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 3-4.
- [3] 王德胜, 闫亮, 王晓来. 杂多酸催化剂研究进展[J]. 分子催化, 2012, 26(4): 366-375.
- [4] 张建明, 翟尚儒, 黄德智, 等. 固体杂多酸在生物质水解转化中的应用[J]. 化学进展, 2012, 24(Z1): 433-444.
- [5] 牟莉, 樊孟琦, 王涛. 常规加热条件下四种不同强度酸对玉米秸秆降解的影响[J]. 长春大学学报, 2008, 18(6): 42-44.
- [6] 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.
- [7] Tian J, Fan C Y, Cheng M G, 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.
- [8] Palkovits R, Tajvidi K, Agnieszka M, et al. Heteropoly acids as efficient acid catalysts in the one-step conversion of cellulose to sugar alcohols[J]. Chemical Communications, 2011, 47:576-578.
- [9] 赵修松, 李宏愿, 王清遐. 沸石新材料研究进展[J]. 无机材料学报, 1994, 9(1):1-6.
- [10] Kiricsi I, Flego C, Pazzuconi G, et al. Progress toward Understanding Zeolite β Acidity: An IR and 27 Al NMR Spectroscopic Study[J]. J. Phys. Chem, 1994, 98:4627-4634.
- [11] Srinivasan V, Adhikari S, Chattanathan S A, et al. Catalytic Pyrolysis of Raw and Thermally Treated Cellulose Using Different Acidic Zeolites[J]. Bioenerg. Res, 2014, 7(3):867-875.
- [12] Abou-Yousef H, Hassan E B. A novel approach to enhance the activity of H-form zeolite catalyst for production of hydroxymethylfurfural from cellulose[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(4):1952-1957.
- [13] Negroi A, Triantafyllidis K, Parvulescu V I, et al. The hydrolytic hydrogenation of cellulose to sorbitol over M(Ru, Ir, Pd, Rh)-BEA-zeolite catalysts[J]. Catalysis Today, 2014, 223:122-128.
- [14] Ramli N A S, Amin N A S. Catalytic hydrolysis of cellulose and oil palm biomass in ionic liquid to reducing sugar for levulinic acid production[J]. Fuel Processing Technology, 2014, 128:490-498.
- [15] 蔡红, 周斌. 离子交换树脂在有机催化反应中的研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(3):386-391.
- [16] 杨晓瑞, 陈晓晔, 邱晔平, 等. 阳离子树脂催化水解秸秆的研究[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(10):23-25.
- [17] 刘汉虎. 离子交换树脂催化剂[J]. 化学世界, 1983(10):311-312.
- [18] Qi X H, Watanabe M, Aida M T, et al. Catalytic conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in high yields via a two-step process[J]. Cellulose, 2011, 18(5):1327-1333.
- [19] Kim S-J, Dwiatmoko A A, Choi J W, et al. Cellulose pretreatment with 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride for solid acid-catalyzed hydrolysis[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(21):8273-8279.
- [20] Yang H, Wang L Q, Jia L S, et al. Selective Decomposition of Cellulose into Glucose and Levulinic Acid over Fe-Resin Catalyst in NaCl Solution under Hydrothermal Condition[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(15):6562-6568.
- [21] 刘庆辉, 詹洪昌, 汤敏. 固体酸催化剂的分类以及研究近况[J]. 广州化工, 2008, 36(2):14-17.
- [22] Hino M, Arata K. Reaction of butane to isobutane catalyzed by iron oxide treated with sulfate ion solid superacid catalyst[J]. Chemical Letters, 1979(10):1259-1260.
- [23] 王云凤, 李保山. 纳米 $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 固体超强酸对玉米秸秆液化反应的催化作用[A]. 第四届全国工业催化技术及应用年会论文集[C], 2007.
- [24] 乐治平, 张宏, 洪立智. 固体超强酸 $\text{Cl}^-/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的制备及催化液化生物质[J]. 化工进展, 2007, 26(2):246-248.
- [25] Martin-Mingot A, Vigier K D O, Francois Jerome, et al. High efficiency of superacid HF-SbF_5 for the selective decrystallization depolymerization of cellulose to glucose[J]. Org. Biomol. Chem, 2012, 10(13):2521-2524.
- [26] 成战胜, 行春丽, 田京城, 等. 固体超强酸催化剂的研究进展[J]. 应用化工, 2004, 33(6):5-8.
- [27] 张宁. 固体酸 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{ZrO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 水解花生壳制备乙酰丙酸[J]. 化学世界, 2014(3):154-162.
- [28] Lu Q, Ye X N, Zhang Z B, et al. Catalytic fast pyrolysis of cellulose and biomass to produce levoglucosenone using magnetic $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2-\text{Fe}_3\text{O}_4$ [J]. Bioresource Technology, 2014, 171:10-15.
- [29] 吴志鹏, 王玉杰, 张建安, 等. 金属氧化物固体酸催化合成生物柴油研究进展[J]. 现代化工, 2010, 30(S2):26-29.
- [30] 曹巍巍, 杨忠连, 陈明强, 等. 3种过渡金属氧化物对生物质微波快速催化热解产物的影响[J]. 可再生能源, 2014, 32(5):703-707.
- [31] Sinag A, Yumak T, Balci V, et al. Catalytic hydrothermal conversion of cellulose over SnO_2 and ZnO nanoparticle catalysts[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2011, 56(2):179-185.
- [32] Yang F, Li G, Gao P, et al. Mild Hydrothermal Degradation of Cotton Cellulose by using a Mixed-Metal-Oxide $\text{ZnO}-\text{ZrO}_2$ Catalyst[J]. Energy Technology, 2013, 1(10):581-586.
- [33] Takagaki A, Tagusagawa C, Domen K. Glucose production from saccharides using layered transition metal oxide and exfoliated nanosheets as a water-tolerant solid acid catalyst[J]. Chem. Commun, 2008(42):5363-5365.
- [34] Peng L C, Lin L, Zhang J H, et al. Catalytic Conversion of Cellulose to Levulinic Acid by Metal Chlorides[J]. Molecules, 2010, 15(8):5258-5272.
- [35] 刘佳欣, 黄玉东. 纳米材料在纤维素催化转化中的应用[J]. 纤维素科学与技术, 2011, 19(4):74-80.
- [36] 沈德凤, 郭英雪. 碳基固体磺酸的研究进展[J]. 黑龙江医药科学, 2011, 34(2):78-79.
- [37] 申曙光, 王涛, 秦海峰, 等. 不同碳源制备碳基固体酸及其在水解纤维素中的应用[J]. 功能材料, 2012, 43(12):1598-1601.
- [38] 王华瑜, 张长斌, 贺泓, 等. 磁性碳基磺酸化固体酸催化剂的制备及其水解纤维素[J]. 物理化学学报, 2010, 26(7):1873-1878.
- [39] Onda A. Selective Hydrolysis of Cellulose and Polysaccharides into Sugars by Catalytic Hydrothermal Method Using Sulfonated Activated-carbon[J]. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2012, 55(2):73-86.
- [40] Bai Y Y, Xiao L P, Sun R C. Efficient hydrolyzation of cellulose in ionic liquid by novel sulfonated biomass-based catalysts[J]. Cellulose, 2014, 21(4):2327-2336.
- [41] Dora S, Bhaskar T, Singh R, et al. Effective catalytic conversion of cellulose into high yields of methyl glucosides over sulfonated carbon based catalyst[J]. Bioresource Technology, 2012, 120:318-321.