

离子液体对锯末中纤维素的溶解及再生研究

陶芙蓉¹, 崔月芝¹, 庄辰¹, 丑凌军^{2*}

(1. 齐鲁工业大学 山东省轻工助剂重点实验室, 山东 济南 250353;

2. 中科院兰州化学物理研究所 羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 探讨了离子液体 1-(4-磺酸基丁基)-3-甲基咪唑的硫酸氢盐(IL-1)作为催化剂, 金属氯化物作为助催化剂时纤维素的水解, 利用离子液体 IL-1 对杨木锯末中纤维素的直接溶解并再生, 考察了温度、碱性溶液的浓度以及溶解时间对溶解率的影响, 通过傅里叶红外光谱 FT-IR、X-射线衍射仪及热失重对处理前后锯末、再生纤维素的结构、结晶性及热性能进行了研究. 结果表明, 温度为 90 ℃, NaOH 质量分数为 6%, 溶解时间为 2 h 时, 离子液体对杨木锯末具有最佳的溶解性, 溶解率可达 45% 左右. 离子液体主要溶解杨木锯末中的纤维素, 且为非衍生化的直接溶解, 再生后的纤维素结晶形态由纤维素 I 变为 II, 热稳定性能有所降低.

关键词: 离子液体; 催化水解; 杨木锯末; 溶解; 再生

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

近年来, 随着不可再生资源的过度开采和日益紧张, 人们将目光重新集中到可再生资源的研究和开发上来, 木质纤维素是地球上分布最广和含量最丰富的可再生有机资源, 受到极大关注^[1-2]. 木质纤维素主要由纤维素、半纤维素和木质素组成. 纤维素完全水解后得到葡萄糖, 半纤维素分子结构单元主要为戊糖基、糖酸基和乙酰基, 而木质素大多以粉状形式存在, 和半纤维素形成牢固的结合层, 紧紧包围纤维素, 阻止催化剂与纤维素接触, 因而除去木质素, 增大孔隙结构, 有利于纤维素的降解^[3-5].

天然纤维素结晶度高, 且分子间与分子内存在大量氢键, 具有难溶解, 难融化和不可塑等特性, 影响其应用. 因此, 寻找纤维素有效的溶剂体系, 增强纤维素的可塑性和可及性, 十分必要. 相较于其它催化剂, 离子液体因其具有独特的性能, 如绝大部分离子液体不挥发、几乎没有蒸汽压、液态温度宽、溶解性可调、对水及空气稳定、分子具有可设计性等优点, 备受化学工作者的青睐, 被广泛的作为替代易挥发有机溶剂的绿色环保溶剂及催化剂^[6-7]. 2002 年, 美国的 Rogers 等^[8]发现某些类型的离子液体在受热时对纤维素有一定的溶解能力, 所形成的纤维素-离子液体溶液在干燥环境下性质

稳定, 遇水时纤维素析出. 石锦志等^[9]使用离子液体 [bmim]Cl 对甘蔗渣中纤维素进行溶解与再生, 取得良好的反应结果, 离子液体主要溶解甘蔗渣中的纤维素, 且为非衍生化的直接溶解. 孟华研究小组^[10]通过乙二胺预处理纤维素后的结构及溶液流变性能进行了研究, 结果表明: 预处理之后的纤维素更容易溶解, 纤维素的相对分子质量分布变窄, 纤维素分子缠结网变强, 可以保持纺丝后纤维的力学性能. Zhang 等^[11]通过 4 种不同的预处理方法, 考察了其对甘蔗渣酶水解的影响, 结果表明: 相较于离子液体, 碱处理及酸化 3 种方法, 蒸汽爆破对甘蔗渣酶水解的影响最大, 处理后的甘蔗渣转化率达到了 70%, 葡萄糖的产率达到 25 g/L.

现有的研究多是纤维素的水解、氧化及氢化^[12], 将原料预处理提取纤维素, 之后采用离子液体对纤维素进行溶解等. 不但工序复杂, 使用溶剂除去木质素、半纤维素时产生大量废液, 对环境造成污染. 本文中, 作者直接采用离子液体 1-(4-磺酸基丁基)-3-甲基咪唑的硫酸氢盐对杨木锯末中的纤维素进行溶解, 流程简单, 对溶解率的各影响因素进行了研究, 分析探讨了锯末预处理、溶解前后及再生纤维素的红外、X-射线衍射光谱和热性能分析, 为离子液体在直接对杨木锯末等木质纤维素的开发和利用方

收稿日期: 2013-09-05; **修回日期:** 2013-10-13.

基金项目: 国家自然科学基金 (NO. 21276149).

作者简介: 陶芙蓉 (1984-), 女, 讲师.

* 通讯联系人, Tel, +86 931 4968066; Fax, +86 931 4968129; E-mail: ljchou@licp.cas.cn.

面提供一些积极必要的理论和实验依据。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

纤维素(超纯, 平均粒径为 90 μm), 百灵威有限责任公司; 葡萄糖(>98%)、三氯化铝(AR, >98%)、二氯化锡(AR, >97%)、硫酸(AR, 98%)由国药集团化学试剂有限公司提供; 4-甲基-2-戊酮(AR, >90%)、糠醛(CP, >90%)、苯酚(AR, >96%)由天津化学试剂厂提供; 5-羟甲基糠醛(>99%)来自 Aldrich 公司; 1-甲基咪唑, 1,4-丁磺酸内酯购买于 Alfa Aesar 化学有限公司, 均为分析纯; 乙酰丙酸(AR, >99%)来自香港道成化学试剂有限公司。杨木锯末, 取自山东泰安木材加工基地, 经粉碎后过粒径 0.18 mm 筛, 通过实验^[13]测得其中纤维素含量为 47.8%, 木质素含量为 33.2%。乙二胺(AR, >98%), 三乙醇胺(AR, >98%), 氢氧化钠(AR, >95%), N, N-二甲基甲酰胺(AR, >97%)等来自天津化学试剂有限公司。实验过程中的药品及试剂均未经处理, 直接使用。

Thermo Nicolet(NEXUS TM FT-IR 870)红外光谱仪(美国), 采用 KBr 压片方式制样, 扫描范围 4 000 ~ 400 cm^{-1} ; X'Pert Pro (PANalytical, Inc.) X 射线衍射仪(美国), 采用 Cu 靶产生 X 射线, 管压 40 kV, 管流 20 mA, 扫描步长为 0.02°/s; Waters

Alliance2695 series 高效液相色谱分析仪(美国); 高分辨率超导核磁(400 MHz)共振波谱仪(瑞士布鲁克拜厄斯宾有限公司); NETZSCH STA 449 C TG-DSC 同步热分析仪(德国耐驰仪器制造有限公司), 升温范围为室温~1 000 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 美国 Waters 高分辨质谱仪(ESI-MS)。

1.2 1-(4-磺酸基丁基)-3-甲基咪唑的制备^[14-15]

16.4 g (0.2 mol) 1-甲基咪唑, 27.2 g (0.2 mol) 1,4-丁烷磺酸内酯于 250 mL 圆底烧瓶中, 油浴加热至 42 ~ 45 $^{\circ}\text{C}$, 搅拌 17 h, 得到白色固体。白色固体降至室温, 稍研磨, 用无水乙醚洗涤、抽滤后置于圆底烧瓶中, 室温下抽真空 4 h; 取白色固体 28 g (0.13 mol), 逐滴滴入等摩尔量的 98% 浓硫酸, 白色固体逐渐溶解, 升温至 80 $^{\circ}\text{C}$, 继续搅拌 6 h, 得到无色黏稠的液体; 此液体用无水乙醚洗涤 3 次以除去未反应的杂质, 真空干燥得到离子液体 1-(4-磺酸基丁基)-3-甲基咪唑的硫酸氢盐。反应示意图如图 1 所示。¹H-NMR (400 MHz, D_2O): δ 1.531-1.607 (m, 2H), 1.802-1.915 (m, 2H), 2.724 (t, 2H), 3.675 (s, 3H), 4.028 (t, 2H), 7.179 (s, 1H), 7.242 (s, 1H), 8.471 (s, 1H); ¹³C-NMR (100 MHz, D_2O): δ 20.907, 28.204, 35.851, 49.063, 50.258, 122.336, 123.719, 136.018. ESI-MS: m/z (+) 218.6, m/z (-) 96.3.

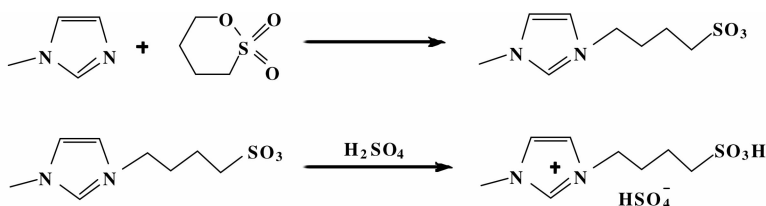


图 1 离子液体的制备过程

Fig. 1 Preparation process of ionic liquid

1.3 HMF、LA 及 Furfural 的定量(HPLC)

美国 Waters Alliance 2695 series 高效液相色谱分析仪, ZORBAX Eclipse Plus C18 色谱柱(150 × 0.46 mm, 0.5 μm), 2996 PDA 检测器; 流动相: 水/乙腈 = 15 : 85 (v/v); 柱温: 室温; 压力: 12 MPa; 流速: 0.5 mL/min; 进样量: 10 μL ; 检测波长: HMF、Furfural 为 280 nm, LA 为 230 nm。

1.4 总的还原性糖的分析

反应后总的还原性糖(the total reducing sugars, TRS)的产率通过苯酚-硫酸法定量。取反应后水相

0.1 mL, 置于 50 mL 容量瓶中加水稀释至刻度, 取 1 mL 至于小试管中, 加入 1.0 mL 5% 的新蒸苯酚水溶液混合均匀, 加 5 mL 98% 浓硫酸振摇均匀, 室温下放置 10 min 左右, HP 8453 UV-Vis 分光光度计上于 490 nm 左右测定吸光度值。

1.5 锯末纤维素的溶解及溶解率的测定

将杨木锯末用粉碎机粉碎后进行筛分, 锯末粉的平均粒径为 0.3 mm。根据常用的活化纤维素的方法^[16], 分别使用 2%, 4%, 6%, 8%, 10% 的氢氧化钠、乙二胺及三乙醇胺在常温常压下对杨木锯

末进行活化, 10 h 后用去离子水反复洗涤至溶液的 PH 为 7 左右, 抽滤, 置于真空干燥箱, 于 60 ℃ 下恒温真空干燥 8 h.

称取 0.7 g 预处理过的杨木锯末加入到三口烧瓶中, 加入 5.0 g 离子液体, 90 ℃ 左右回流搅拌几分钟, 然后向体系中加入 10 mL 左右 DMF, 以降低溶液体系的黏度, 便于后续的离心分离. 上述溶液于 70 ~ 110 ℃ 下回流搅拌 1 ~ 5 h 后取出, 以 5 000 r/min 的离心速度高速离心 10 min. 移出上层清液, 储存.

取下层沉淀, 用甲醇溶液反复洗涤, 除去 DMF 及离子液体. 60 ℃ 下恒温真空干燥 10 h, 取出称重. 本实验通过杨木锯末的溶解率, 来说明离子液体对杨木锯末的溶解能力. 锯末的溶解率计算公式如下:

Dissolution(%) = $\frac{m(\text{initial sawdust}) - m(\text{undissolved sawdust})}{m(\text{initial sawdust})}$

1.6 锯末纤维素的再生及离子液体的回收利用

将离心后的上层清液加入去离子水, 溶液中逐渐析出白色固体, 搅拌 1 h 后, 过滤. 滤渣用去离

子水反复洗涤, 于 60 ℃ 下恒温真空干燥 8 h, 得到再生纤维素. 将滤液旋转蒸发, 以蒸去滤液中的水及 DMF, 即得离子液体, 计算离子液体的回收率约为 83%.

2 结果与讨论

2.1 离子液体 IL-1 催化纤维素的水解

在自发产生的压力环境下, 考察了离子液体 IL-1 中加入催化量的金属氯化物 (MCl_x) 对纤维素水解的影响, 结果见表 1. 对于不同种类的金属氯化物, 纤维素的转化率在 50% ~ 89% 之间. 不加金属氯化物时, MCC 的转化率为 70.0%; 当体系中加入催化量的 MCl_x 时, CrCl₃, MnCl₂, FeCl₃, FeCl₂, CoCl₂ 表现出相对较高的催化活性. 以 MnCl₂ 为例, 纤维素的转化率高达 88.6%, HMF (Hydroxymethyl furfural) 及糠醛的选择性分别为 42.3% 和 20.9%; 并不是所有的 MCl_x 都有效, 比如碱金属氯化物, LaCl₃, CuCl₂, CeCl₃, SnCl₂, CsCl 没有效果. 从表中也可以看出, TRS 的产率很低, 从另一方面表明, 该反应条件下纤维素的水解比较彻底.

表 1 不同种类的金属氯化物对 MCC 水解的影响

Table 1 Influence of different metal chlorides as cocatalysts on the hydrolysis of MCC. (0.5 g MCC, 2.0 g IL-1, 1 mL 0.2 mol/L aq. metal chloride, 8 mL MIBK, T=150 ℃, t=300 min, P=0.25 MPa)

Metal chloride	Conversion /%	Yield /%			
		HMF /%	furfural /%	Levulinic acid /%	TRS /%
blank ^a	70.00	15.43	7.45	2.56	10.24
CrCl ₃	87.80	32.41	15.18	10.83	10.73
MnCl ₂	88.62	37.48	18.42	6.73	7.95
FeCl ₃	84.18	30.15	16.48	5.47	7.14
FeCl ₂	84.42	33.81	18.61	5.93	8.35
CoCl ₂	80.54	26.32	11.04	2.20	2.84
ZnCl ₂	77.28	24.33	10.11	4.12	5.42
AlCl ₃	73.02	20.47	7.28	1.89	4.91
NiCl ₂	71.94	18.97	6.62	2.58	3.98
LaCl ₃	71.12	15.48	4.43	0.06	3.51
CuCl ₂	69.48	20.16	8.91	2.79	2.88
CeCl ₃	68.38	14.75	6.90	2.49	8.18
SnCl ₂	51.10	16.18	7.64	1.59	2.09
CsCl	50.56	7.98	2.61	1.14	6.96

a. The blank run was performed only without metal chloride.

我们认为，离子液体与金属离子之间存在相互作用，配位形成一种亚稳态的配合物，以 FeCl_3 和 IL-1 为例，如图 2。反应中形成的 $[\text{FeCl}_3(\text{SO}_4)_n]^{2n-}$ 在葡萄糖与果糖的异构化中起着重要的作用，加速了质子转移，更有利于葡萄糖在 IL-1 中的变旋，然后在 Fe^{3+} 的助催化下，葡萄糖分子中发生 1,2-H 转

移，由醛糖转化为酮糖，紧接着葡萄糖脱水^[17]生成 HMF，在酸性溶液的作用下，HMF 发生再水化反应得到乙酰丙酸和甲酸或失去一个甲醛分子得到糠醛。同时，此反应机理也可以解释其它金属氯化物，比如 CrCl_3 ， MnCl_2 ， FeCl_2 ， CoCl_2 的助催化作用。

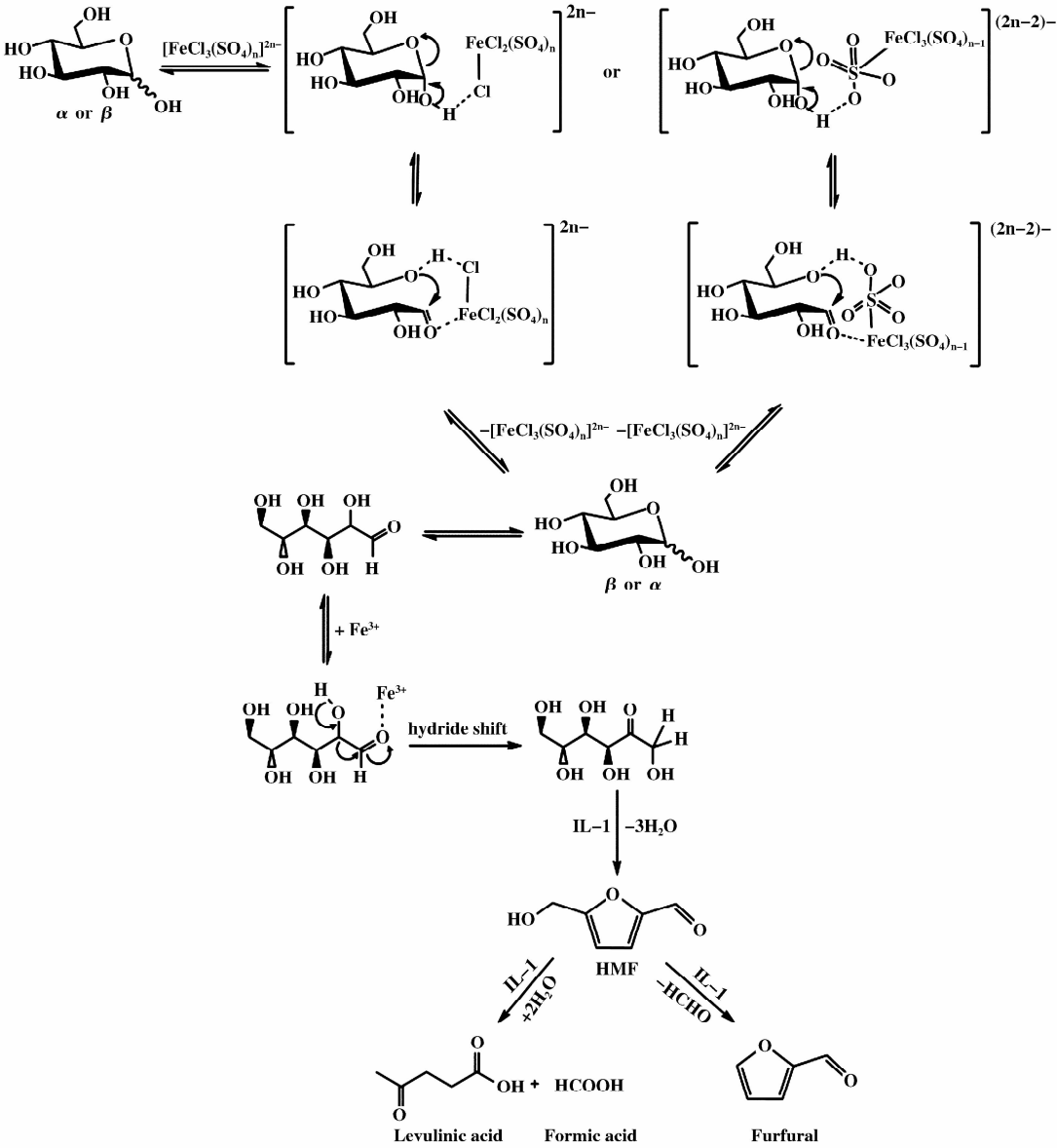


图 2 FeCl_3 -IL-1 复合体系下催化纤维素水解的机理研究

Fig. 2 Putative mechanism of FeCl_3 promoted conversion of glucose into HMF and furfural

2.2 离子液体催化溶解纤维素

图 3 给出了杨木锯末、甘蔗渣及秸秆中的纤维素在离子液体 1-(4-磺酸基丁基)-3-甲基咪唑的硫酸氢盐中的催化溶解结果。从图中可以看出，3 种不同聚合度的纤维素在离子液体中均可溶解，只是

相同条件下的溶解结果不同：秸秆的溶解效果最好，甘蔗渣其次，杨木锯末最差。前人的研究^[8]发现，纤维素在溶剂离子液体中的溶解过程就是溶剂中的强极性离子攻击纤维素分子间和分子内氢键并使其键断裂的过程。由于聚合度相对较低的纤维素

中氢键含量少的非结晶区较多,而包含高反应活性羟基的多氢键结晶区较少,溶剂中的极性离子更容易使氢键断裂而溶解.离子液体中的阴离子正是作为极性离子使纤维素中的氢键断裂,从而达到其催

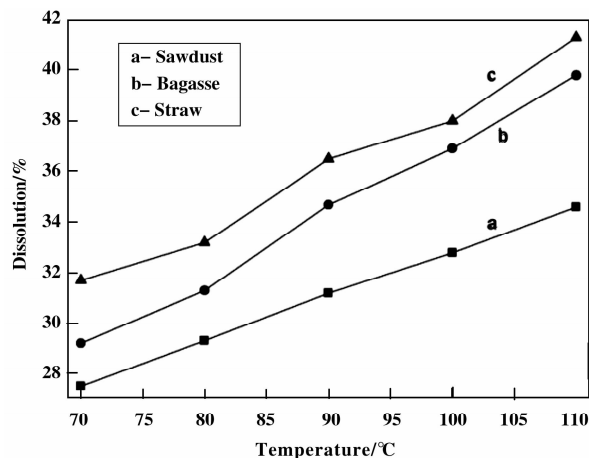


图 3 不同聚合度的纤维素在离子液体中的溶解 (0.5 g 原料, 0.4 g 离子液体, 溶解时间: 2 h)

Fig. 3 The dissolution of cellulose with different polymerization in ionic liquid

化锯末中纤维素降解的效果.离子液体对锯末中纤维素的溶剂及再生实验表明,根据凝胶色谱分析,再生纤维素的分子量较溶解前有所下降.其原因主要是,较高温下,离子液体 1-(4-磺酸基丁基)-3-甲基咪唑的硫酸氢盐中高浓度、强极性的阴离子 HSO_4^- 在攻击锯末中纤维素分子间和分子内氢键的同时,破坏了纤维素的分子链,使分子链产生了一定程度的断裂,造成纤维素聚合度的下降,从而促进了锯末的溶解.

2.3 反应因素对杨木锯末溶解率的影响

2.3.1 不同浓度碱性溶液对锯末溶解率的影响 图 4 给出了不同浓度的氢氧化钠、乙二胺、三乙醇胺溶液对杨木锯末溶解率的影响,从图中可以看出,未经碱性溶液处理的锯末在离子液体中不溶解.当使用 2% 的碱性溶液处理后,离子液体对锯末中纤维素的溶解能力明显提高,锯末的溶解率达到 12% ~ 23%.这说明,在离子液体溶解杨木锯末的过程中,碱性溶液的活化起着非常重要的作用.碱性溶液的活化能去除原料中的木质素,溶解部分半纤维素和降低纤维素的结晶度,破坏木质素与半纤维素间的化学键,增加内表面积,使木质素与碳水化合物间的结构链分离.研究^[18]表明,经碱性溶液预处理的纤维素润胀程度增加,结晶度有较大的

降低,聚合度下降,离子液体的渗透性增强,从而使离子液体更容易溶解锯末.

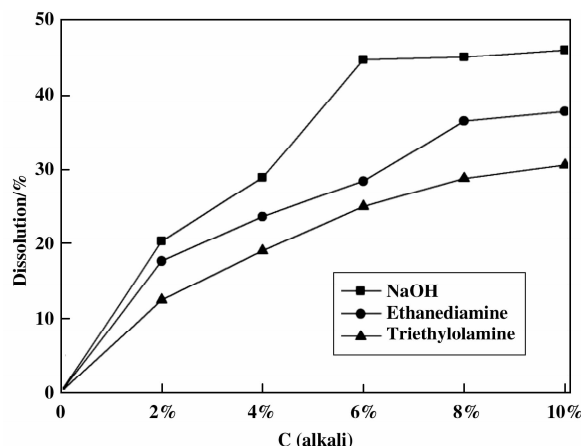


图 4 不同浓度的碱液对锯末溶解率的影响 (溶解温度: 90 °C, 溶解时间: 2 h)

Fig. 4 Effect of alkali with different concentration on the dissolution of sawdust

从图 4 中还可以看出,随着碱性溶液浓度的增加,锯末纤维素的溶解率呈现上升趋势.当碱性溶液的浓度为 6% 时,NaOH 预处理后的锯末的溶解率达到 45% 左右.然而,随着 NaOH 质量分数的进一步提高,锯末的溶解率没有明显的变化.比较 3 种碱性溶液,在相同的浓度条件下,碱性最强的 NaOH 预处理后锯末的溶解率最高;碱性较弱的三乙醇胺处理后锯末的溶解率相对较低.这说明,溶液的碱性对锯末的溶解有重要的影响,NaOH 的预处理效果最佳.为防止高浓度的碱对杨木锯末产生衍生化作用,故选用 6% 的 NaOH 溶液作为最佳预处理浓度.

2.3.2 溶解时间对溶解率的影响 杨木锯末在离子液体中的溶解率与时间的变化关系示意图如图 5 所示.从图中可以看出,在实验开始的 2 h 以内,离子液体对锯末的溶解速率非常快,120 min 溶解率已达到 45%,随后,溶解速率开始变缓,5 h 后达到最大溶解率 47% 左右.继续延长溶解时间,对锯末的溶解率基本没有影响.因此,杨木锯末在离子液体中的最佳溶解时间为 2 h.

2.3.3 温度对溶解率的影响 由于离子液体的黏度非常大,常温下搅拌效果不好,将初始溶解温度设定为 70 °C.图 6 是锯末经 6% NaOH 处理后,溶解 120 min 溶解率随温度的变化示意图.从图中可以看出,锯末的溶解率呈现先升高,后下降的趋势,

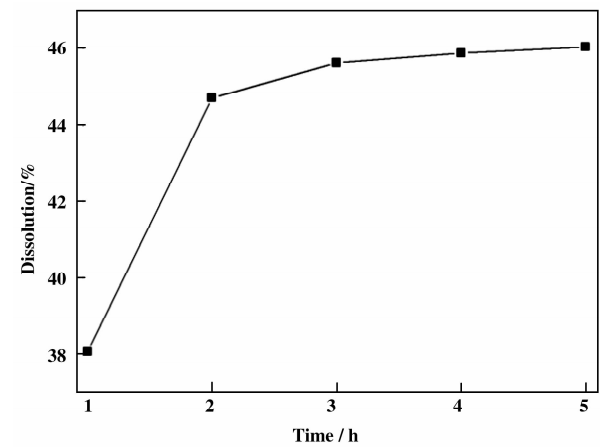


图 5 溶解时间对锯末溶解率的影响
(6% NaOH 活化, 溶解温度: 90 ℃)

Fig. 5 Effect of time on the dissolution of sawdust

在 90 ℃ 时达到最高值, 溶解率为 45%。故使用离子液体溶解杨木锯末的最佳温度设定在 90 ℃ 附近. 溶解率于 90 ℃ 以后随温度升高而有所下降的原因, 可能是溶剂 DMF 的存在. 当温度高于 90 ℃ 时, 离子液体在高温下与 DMF 发生反应, 生成加成产物, 消耗了部分离子液体, 从而降低了锯末的溶解率.

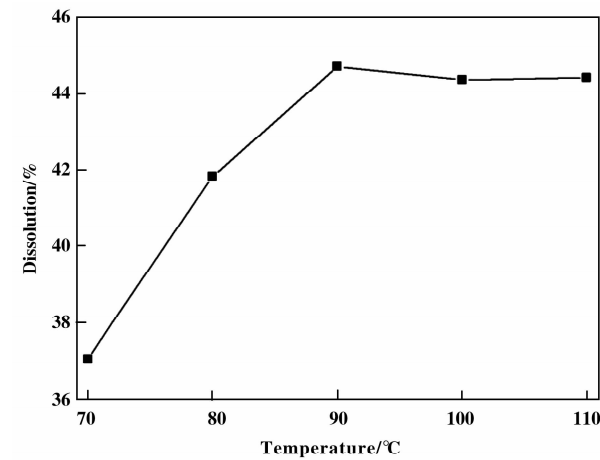


图 6 温度对锯末溶解率的影响
(6% NaOH 活化, 溶解时间: 120 min)

Fig. 6 Effect of temperature on the dissolution of sawdust

2.4 红外光谱分析

2.4.1 不同碱性溶液预处理前后锯末的红外谱图分析 图 7 给出了 6% NaOH、乙二胺、三乙醇胺溶液预处理锯末 10 h 前后的红外光谱示意图. 从图中可以看出, 预处理后的锯末在 2 900 cm^{-1} , 3 400 cm^{-1} 处仍然保持了其特征吸收峰, 在 3 400 cm^{-1} 处有 -OH 的伸缩振动吸收峰, 而宽峰说明了锯末纤维素

上的羟基具有一定的缔合现象. 乙二胺与三乙醇胺预处理的纤维素在 1 600 cm^{-1} 左右有一明显的吸收峰, 它是胺基的特征吸收峰, 说明纤维素在用两种胺处理之后, 乙二胺与三乙醇胺连在了纤维素分子上, 分子间氢键受到破坏. 预处理之后纤维素的结晶区被明显破坏, 有利于纤维素的进一步降解.

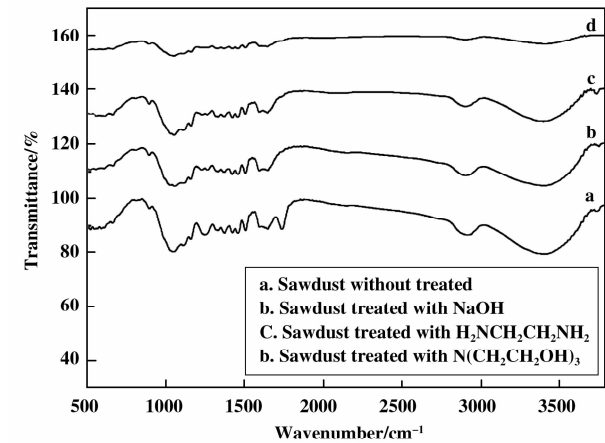


图 7 不同碱性溶液预处理前后锯末的红外谱图分析

Fig. 7 IR spectra for pretreated sawdust with different alkali sources

另外, 锯末在 1 735 cm^{-1} 处有一明显的半纤维素的特征吸收峰; 与处理前的锯末相比, 此吸收峰在预处理之后消失. 我们认为, 3 种溶剂处理杨木锯末后, 基本除去了原料中的木质素, 溶解了半纤维素, 降低了纤维素的结晶度; 破坏了木质素与半纤维素之间的化学键, 增加了内表面积, 使木质素与碳水化合物间的结构链分离. 因此, 预处理之后的锯末, 更容易在离子液体中溶解.

2.4.2 锯末、再生纤维素与未溶解锯末残渣的红外对比分析 锯末、再生纤维素与未溶解锯末残渣的红外对比分析, 如图 8 所示. 对比曲线 a, 曲线 b 中 1 735 cm^{-1} 处半纤维素的特征吸收峰消失, 在 1 509 cm^{-1} 、1 633 cm^{-1} 处的木质素特征吸收峰^[19]也消失. 由此可知, 离子液体对杨木锯末的溶解主要是溶解纤维素, 可能有少量的木质素溶解. c 图在 1 509 cm^{-1} 、1 633 cm^{-1} 处都有明显的吸收峰, 这说明未溶锯末中有大部分的木质素存在. 另外, c 图中 894 cm^{-1} 处为纤维素的 β -D-葡萄糖苷键的较小的特征吸收峰, 可能是因为, 有少部分纤维素没有溶解, 或者过滤时, 由于溶液的黏度较大, 洗涤不充分, 有少许残留.

对比图 7 及图 8 的红外光谱分析, 除了主要的

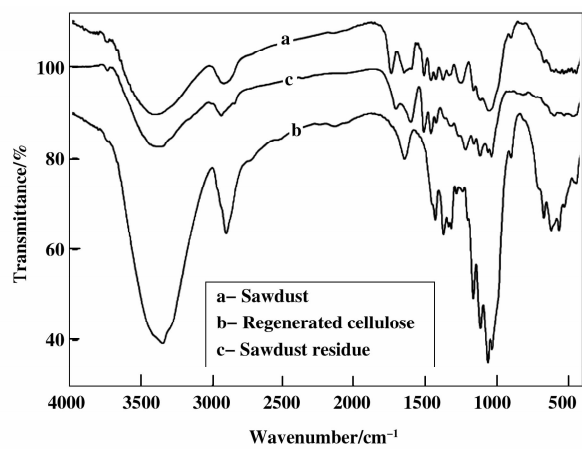


图 8 锯末、再生纤维素与未溶解锯末残渣的红外对比分析
Fig. 8 IR spectra for sawdust、regenerated cellulose and undissolved sawdust residue

吸收峰外，其它波数的峰形位置没有发生明显变化，这说明，离子液体溶解杨木锯末中的纤维素是非衍生化的直接溶解。

2.5 X-射线衍射谱图分析

2.5.1 不同碱性溶液预处理前后锯末的 XRD 预处理前后杨木的 XRD 谱图如图 9 所示。锯末经 6% NaOH、乙二胺、三乙醇胺溶液预处理 10 h 之后，晶型基本没有发生明显的变化。与未处理的锯末相比，预处理后的锯末的结晶度发生了很大的变化，半峰宽变大，晶面间距变小。预处理前后杨木锯末在 2θ 为 15.63° 、 22.30° 、 34.83° 处均有明显的特征峰，这是木质纤维素的特征吸收峰。这说明，碱溶液对锯末的结构及晶型的影响并不明显，碱溶液的预处理只是降低了锯末的结晶度，对锯末的进一步降解有明显的促进作用。

2.5.2 预处理后的锯末、再生纤维素及未溶解锯末残渣的 XRD 分析 图 10 是 6% NaOH 处理过的杨木锯末、再生纤维素及未溶锯末残渣的 X 射线衍射谱图。由图 8 可知，预处理后的锯末在 2θ 为 15.63° 、 22.30° 、 34.83° 处的吸收峰属于木质纤维素的特征吸收峰。而再生纤维素在 11.9° 附近出现单峰，同时在 20.6° 、 21.4° 附近出现双峰。此现象证明再生纤维素的结晶形态为纤维素 II^[20]。可见，杨木锯末经离子液体溶解再生后，可以提纯其中的纤维素，同时，纤维素的溶解是直接溶解，不是衍生化的溶解，这与红外分析结果相一致。溶解再生后，锯末中的纤维素由纤维素 I 转变为纤维素 II。从图 8 还可以看出，未溶解锯末残渣的峰形位置

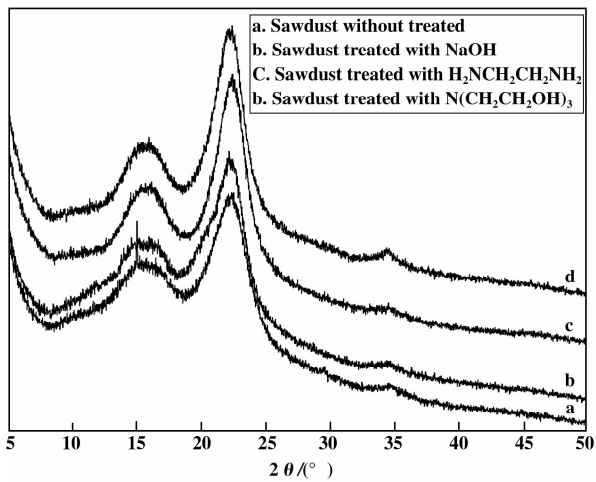


图 9 不同碱性溶液预处理前后锯末的 XRD 分析
Fig. 9 XRD patterns for pretreated sawdust with different alkali sources

(曲线 c) 与曲线 a 类似，只是强度有较大的减小，这说明，杨木锯末中的纤维素是部分溶解在离子液体中的。

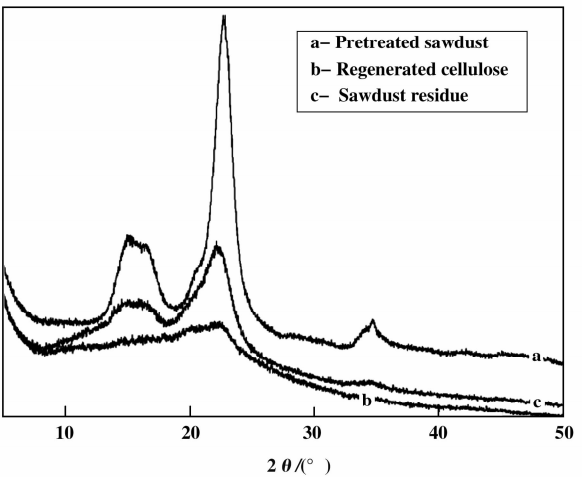


图 10 预处理后的锯末、再生纤维素与未溶解锯末残渣的 XRD 对比分析
Fig. 10 XRD patterns for pretreated sawdust、regenerated cellulose and undissolved sawdust residue

2.6 杨木锯末及再生纤维素的热失重分析

图 11 为杨木锯末及再生纤维素的 TGA 曲线。50.8 ~ 154.6 $^\circ\text{C}$ 为纤维素物理吸附水的失重，在 306.6 ~ 420.2 $^\circ\text{C}$ 为原纤维素的热分解过程，至 324 $^\circ\text{C}$ 时达到最大失重率。在 45.7 ~ 101.8 $^\circ\text{C}$ 是再生纤维素物理吸附水的失重；从 203.0 ~ 380.7 $^\circ\text{C}$ 是再生纤维素的热分解过程，约 245 $^\circ\text{C}$ 时达到最大

失重率; 400 °C 后, 纤维素基本被碳化, 失重率很小. 由图 11 可知, 再生纤维素的热分解温度降低, 分解速度较快, 残余焦质量较多. 这是因为纤维素经溶解再生后, 分子之间大量规整的氢键被破坏, 分子间距增大, 分子间作用力减弱, 分子链活动更加自由, 导致热分解温度逐渐降低. 另外, 由于再生纤维素多为 β 型纤维素和 γ 型纤维素, 它们在热解过程中产生挥发物的速度高于原锯末中的 α 纤维素, 同时这两类纤维素在高温碳化过程中容易生成耐高温的碳化物. Nguyen 等^[21] 的研究表明, 再生纤维素在 800 °C 时有 20% 左右的残渣, 其主要成分是碳化焦质物.

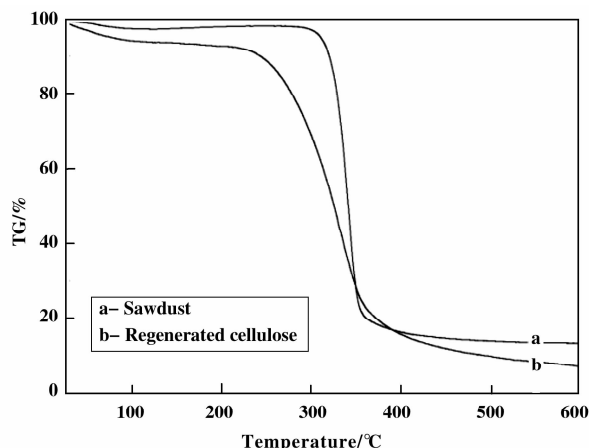


图 11 杨木锯末及再生纤维素的 TG 对比分析

Fig. 11 TG curves for sawdust and regenerated cellulose

3 结 论

探讨了利用离子液体 1-(4-磺酸基丁基)-3-甲基咪唑的硫酸氢盐 IL-1 作为催化剂, 金属氯化物作为助催化剂时纤维素的水解研究, 并对反应机理进行了初步推测; 研究了离子液体 IL-1 对杨木锯末中的纤维素直接溶解并再生, 考察了 NaOH、乙二胺、三乙醇胺三种碱性溶液的浓度、溶解温度以及时间等因素对溶解率的影响. 结果表明: (1) 离子液体催化纤维素的水解, 产物主要是糠醛类的物质, 金属氯化物对纤维素具有很好的助催化效果, 产物的产率和选择性都有明显的提高; (2) 对比 3 种碱性溶液, NaOH 溶液对锯末中纤维素的溶解效果最佳, 经过 6% NaOH 处理后, 在 90 °C 下反应 120 min, 溶解率可达到 45%; (3) 杨木锯末中半纤维素以及木质素的存在对纤维素的溶解影响并不大, 3 种碱性溶液预处理锯末后, 基本除去了原料中的木质素, 溶解了半纤维素, 降低了纤维素的结晶度. 另

外, 离子液体可以很好的将锯末中的纤维素同半纤维素、木质素分离, 也就是说, 离子液体可以很好的提纯杨木锯末中的纤维素; (4) 离子液体可以溶解杨木锯末中的纤维素及部分木质素, 并且其溶解为非衍生化的直接溶解, 再生纤维素的晶型发生变化, 由纤维素 I 转变为纤维素 II, 并且, 再生纤维素的热稳定性较锯末本身有所下降.

参考文献:

- [1] Dodds D R, Gross R A. Chemicals from biomass [J]. *Science*, 2007, **318**: 1250-1251.
- [2] Chhedha J N, Huber G W, Dumesic J A. Liquid-Phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, **46**: 7164-7183.
- [3] Ling Ji-ting (凌吉廷), Chen Xiao-ye (陈晓晔), Jiang Zhu-ke (蒋朱克), et al. 木质纤维素的预处理及应用 [J]. *Cereals and Oil Processing* (食品工程技术), 2011, **10**(3): 119-123.
- [4] Liu Xin (刘新), Li Jing (李静), Yan Fei-lai (晏飞来), et al. 木质纤维素预处理工艺的研究现状 [J]. *Heilongjiang Agricultural Sciences* (黑龙江农业科学), 2010, **2**: 112-114.
- [5] Eom I Y, Kim J Y, Kim K H, et al. Characterization of primary thermal degradation features of lignocellulosic biomass after removal of inorganic metals by diverse solvents [J]. *Bioresource technology*, 2011, **102**(3): 3437-3444.
- [6] Zhan Wei (翟蔚), Chen Hong-zhang (陈洪章), Ma Run-yu (马润宇). 离子液体中纤维素的溶解及再生特性 [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology* (北京化工大学学报), 2007, **34**(2): 138-141.
- [7] Guo Li-ying (郭立颖), Shi Tie-jun (史铁钧), Duan Yan-peng (段衍鹏). 氯化 1-烯丙基-3-乙基-咪唑盐的合成及其对微晶纤维素的微波溶解 [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学), 2009, **26**(9): 1005-1010.
- [8] Swatloski R P, Spear S K, Rogers R D. Dissolution of cellulose with ionic liquids [J]. *Journal of American Chemistry Society*, 2002, **124**: 4974-4975.
- [9] Shi Jin-zhi (石锦志), Li Zhuang (李状), Liao Bin (廖兵), et al. 离子液体 [bmim]Cl 对甘蔗渣中纤维素的溶解与再生 [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress* (化工进展), 2010, **29**(11): 2183-2187.
- [10] Meng Hua (孟华), Huang Guan-bao (黄关葆), Wang Shao-peng (汪少朋). 纤维素预处理后的结构及溶液流变性能 [J]. *Journal of Textile Research* (纺织学

- 报), 2008, **29**(7): 9-12.
- [11] Zhang J, Ma X, Yu J, *et al.* The effects of four different pretreatments on enzymatic hydrolysis of sweet sorghum bagasse [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(6): 4583-4589.
- [12] Tao Fu-rong(陶芙蓉), Wang Dan-jun(王丹君), Song Huan-ling(宋焕玲), Chou Ling-jun(丑凌军). 高碘酸钠催化微晶纤维素的氧化[J]. *Journal of molecular catalysis (China)* (分子催化), 2011, **25**(2): 119-123.
- [13] Liu Shu-chai(刘书钗). 纸浆造纸分析与测试[M]. Beijing: Chem Ind Press (北京: 化学工业出版社), 2004. 17-31.
- [14] Nie X, Lin X, Gao L, *et al.* SO₃H-Functionalized Ionic Liquid Catalyzed Alkylation of Catechol with *tert*-Butyl Alcohol [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, **49**: 8157-8163.
- [15] Joseph T, Sahoo S, Halligudi S B. Brönsted acidic ionic liquids: A green, efficient and reusable catalyst system and reaction medium for Fischer esterification[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, **234**: 107-110.
- [16] Wang Yuan-long(王渊龙), Cheng Bo-wen(程博闻), Zhao Jia-sen(赵家森). 纤维素的活化[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University* (天津工业大学学报), 2002, **21**(2): 83-86.
- [17] Tao Fu-rong(陶芙蓉), Wang Dan-jun(王丹君), Song Huan-ling(宋焕玲), Chou Ling-jun(丑凌军). 单糖脱水制备呋喃类化合物的研究进展[J]. *Journal of molecular catalysis (China)* (分子催化), 2011, **25**(5): 467-475.
- [18] Wang Ben(王犇), Cao Yan(曹妍), Huang Ke-lin(黄科林), *et al.* 蔗渣纤维素在离子液体中的溶解与再生[J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2010, **61**(6): 1592-1598.
- [19] Chen Hong-zhang(陈洪章), Li Zuo-hu(李佐虎). 麦草蒸汽爆破处理的研究-Ⅱ. 麦草蒸汽爆破处理作用机制分析[J]. *Journal of Cellulose Science and Technology* (纤维素科学与技术), 1999, **7**(4): 14-22.
- [20] Zhang H, Wu J, Zhang J, *et al.* 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose [J]. *Macromolecules*, 2005, **38**(20): 8272-8277.
- [21] Nguyen T, Zavrin E, Barrall E M. Dissolution and Regeneration of Cellulose [J]. *J Macromol Sci-Rev Macromol Chem*, 1981, **20**: 1-15.

The Dissolution and Regeneration of Cellulose in Sawdust from Ionic Liquids

TAO Fu-rong¹, CUI Yue-zhi¹, ZHUANG Chen¹, CHOU Ling-jun^{2,*}

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Fine Chemicals, Qilu University of Technology, Jinan 250353, China;

2. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Ionic liquid 1-(4-sulfonic acid)-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate (IL-1) was used as a catalyst; metal chlorides were used as promoter to catalyze the hydrolysis of cellulose. Also, IL-1 was used to dissolve cellulose in sawdust and cellulose regeneration. Influence of temperature, alkali concentration and time on the dissolution of cellulose in sawdust was investigated. The pretreated sawdust and regenerated cellulose from ionic liquid were characterized using FT-IR spectroscopy, X-ray diffraction and TGA. The results showed that ionic liquid is a good solvent for cellulose, the optimal conditions for cellulose activation were 90°C for 120 min with 6% NaOH, by which 45% of dissolution rate of cellulose was achieved. It was also observed that ionic liquid was a non-detribalizing solvent for cellulose. The regenerated cellulose from ionic liquid showed a crystalline form of cellulose II and was less thermally stable than sawdust.

Key words: ionic liquids; catalysis hydrolysis; sawdust; dissolution; regeneration