

果糖一步水热合成碳微球固体酸催化纤维素水解

廉优芬 闫碌碌 王羽 漆新华*

(天津市生物质类固废资源化技术工程中心 南开大学环境科学与工程学院 天津 300071)

摘要 纤维素水解是生物质资源转化利用中最关键的一步。通过硫酸浸渍活性炭方法制备的磺酸基功能化活性炭是目前纤维素水解反应中应用最为广泛的固体酸之一,但这种方法存在严重的环境污染问题。我们利用果糖的水热碳化,在 150 °C 的温和条件下合成了一种新型的富含羧基和羟基的碳微球固体酸,在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 [BMIM][Cl] 溶剂体系中,该碳微球可以有效地将纤维素水解(130 °C, 反应 3 h, 还原糖产率 45.6%)。为了进一步提高碳微球固体酸的活性,以磺基水杨酸为共聚物,利用果糖的水热碳化反应,通过一步水热法合成了含有磺酸基的碳微球固体酸催化剂。系统研究了该催化剂作用下反应温度、反应时间、催化剂使用量、水的添加量以及纤维素起始浓度等因素对纤维素催化水解的影响。在 [BMIM][Cl] 溶剂中,纤维素水解的还原糖产率提高到了 60.7% (130 °C, 反应 90 min),且催化剂循环 5 次后仍能保持良好催化活性。本工作利用果糖一步水热法制备碳微球固体酸,并将其应用于纤维素的高效水解,为生物质资源的高值化提供了一条新路径。

关键词 水热碳化; 碳微球; 固体酸; 水解; 纤维素

One-step Preparation of Carbonaceous Solid Acid Catalysts by Hydrothermal Carbonization of Fructose for Cellulose Hydrolysis

Lian, Youfen Yan, Lulu Wang, Yu Qi, Xinhua*

(Tianjin Biomass Solid Waste Reclamation Technology and Engineering Center, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Hydrolysis of cellulose plays a key role in the biomass utilization. As a commonly used solid acid in cellulose hydrolysis, sulfated activated carbon normally prepared from the impregnation of activated carbon by sulfuric acid does not meet the principles of green chemistry and leads to environmental issues. In this work, carbonaceous microspheres bearing COOH, OH groups were synthesized by hydrothermal carbonization of fructose at 150 °C for 4 h, and the obtained carbonaceous material could be used directly for the catalytic hydrolysis of cellulose without any post-modification or *in-situ* functionalization, where a reducing sugar yield of 45.6% was obtained at 130 °C in 3 h in ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ([BMIM][Cl]). To improve the catalytic activity of the carbonaceous solid acid catalyst, sulfonic groups were grafted onto the carbonaceous microspheres by one-step hydrothermal carbonization of fructose in the presence of sulfosalicylic acid as co-monomer. The effects of reaction temperature, reaction time, catalyst dosage, water content and initial cellulose concentration on the hydrolysis of cellulose were systematically investigated in the presence of the as-prepared sulfonated carbonaceous solid acid catalyst, and the reducing sugar yield for cellulose hydrolysis was improved to 60.7% at 130 °C in 90 min in [BMIM][Cl]. An appropriate water content of around 1% in the ionic liquid could promote the formation of the reducing sugars, whereas a water content of greater than 1% lead to a decrease in the yield of reducing sugars. No large decrease in the yield of reducing sugars could be observed for initial cellulose concentration (*w*) of up to 10%. The catalyst could be reused and exhibited constant stability for at least five successive trials. The method developed offers a new way for the preparation and *in-situ* functionalization of carbonaceous solid acid catalysts, and provides a renewable strategy for the sustainable biomass utilization.

Keywords hydrothermal carbonization; carbonaceous microspheres; solid acid; hydrolysis; cellulose

1 引言

木质纤维素生物质作为一种潜在的可再生资源可以转化为液体燃料和一系列重要的工业平台化学品^[1,2]。

水解是木质纤维素生物质资源开发利用的关键,传统的纤维素水解方法主要有酸水解^[3]、酶解法^[4]、超临界水解^[5,6]等,这些方法分别存在对设备腐蚀严重、成本较高、反应条件苛刻等弊端。

* E-mail: qixinhua@nankai.edu.cn

Received January 25, 2014 ; published March 29, 2014.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21350110210), the Program for New Century Excellent Talents in University, and the Natural Science Foundation of Tianjin (No. 12JCYBJC13000).

项目受国家自然科学基金(No. 21350110210)、教育部新世纪人才计划和天津市自然科学基金(No. 12JCYBJC13000)资助。

随着绿色化学的不断发展, 固体酸催化剂以其催化条件温和、易分离和回收、对环境友好等优势受到人们的关注, 常用的固体酸催化剂主要有过渡金属氧化物^[7,8]、离子交换树脂^[9,10]、杂多酸化合物^[11]、磺酸化活性炭^[12~14]等. 其中磺酸化碳材料具有原料廉价、性质稳定、使用范围广等优点而被广泛应用. 碳材料固体酸的制备通常是用活性炭为前驱体, 通过浓硫酸浸泡引入磺酸基, 操作不便且会产生大量的含酸废水, 容易造成环境污染, 因此需要开发新型的碳材料固体酸的制备方法.

葡萄糖的水热碳化(Hydrothermal carbonization)是近年来受到重视的一种制备碳材料的新技术, 具有成本低廉、反应条件温和、对环境友好等优点. 它是以葡萄糖(或淀粉、纤维素等)为前驱体, 以水作溶剂, 在较低温度下(180~250 °C)制备碳材料, 目前被广泛应用于催化、吸附、能源存储等领域的研究中^[15]. 在我们之前的工作中^[13], 采用葡萄糖的水热碳化在 180 °C 下制备得到碳微球, 再用浓硫酸对其进行磺化以引入磺酸基, 所获得的磺酸化的碳材料对纤维素的水解显示了良好的催化活性, 但是磺化过程中硫酸的使用仍然会引起一系列的环境问题.

近些年来离子液体因其低蒸气压、良好热稳定性、可溶解有机物等特点而受到广泛关注, 尤其是某些离子液体对纤维素等生物质具有良好的溶解性能, 因而被广泛应用在生物质转化中. 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐[BMIM][Cl]是目前最为常见的离子液体之一, 且对纤维素具有良好的溶解性能, 因而是木质纤维素生物质转化利用过程中的一种良好溶剂. 本工作中我们以葡萄糖的异构体果糖为原料, 利用果糖的水热碳化, 在 150 °C 的温和条件下, 制备了一种新型的富含羧基和羟基的碳微球固体酸, 在绿色溶剂[BMIM][Cl]离子液体体系中, 该碳微球可以有效地将纤维素水解. 之后为了进一步提高其催化活性, 尝试以磺基水杨酸为共聚物, 通过一步水热法合成了磺酸化碳微球固体酸催化剂, 该催化剂对纤维素的水解体现出了更高的活性. 本工作以生物质衍糖果糖为前驱体制得碳材料固体酸, 并将之用于纤维素的水解, 为生物质的转化和开发利用提供了一条绿色的新方法.

2 结果与讨论

2.1 碳微球固体酸的表征

2.1.1 扫描电镜(SEM)和 BET 比表面积分析

采用 SEM 表征观察了水热合成的各种碳材料的表面形貌特征(图 1), 从图中可以看到, 果糖在 150 °C 下经过水热反应 4 h 后生成粒径在 1~2 μm 的微球. 当在水热体系中加入磺基水杨酸后, 所生成的碳微球的粒径增大到了 5~10 μm . 另外, 在水热体系中加入磺基水杨酸后, 碳微球的收率有了很大提高(Supporting

Information, S1). 说明在水热反应过程中, 磺基水杨酸的加入促进了碳微球的形成及其进一步聚合. 这些结果与 Ryu 等^[16]报道的在木糖和葡萄糖的水热反应中加入苯酚、间苯二酚和间苯三酚等可以促进生成的碳微球的粒径的增加是一致的, 这些带芳香环和羟基的单体的加入可以在糖类及其水解中间产物之间起到交联的作用, 从而促进碳微球的形成. 另外, 利用 N_2 在 -196 °C 下的吸附-脱附等温线, 测得了两种碳材料的比表面积和孔容. 结果表明 C_{Fr} 的比表面积约为 2 m^2/g , 而 $\text{C}_{\text{Fr-S}}$ 的比表面积小于 0.5 m^2/g . 两者的孔容则都小于 0.01 cm^3/g (表 1), 说明两者都属于无孔(non-porous)材料.

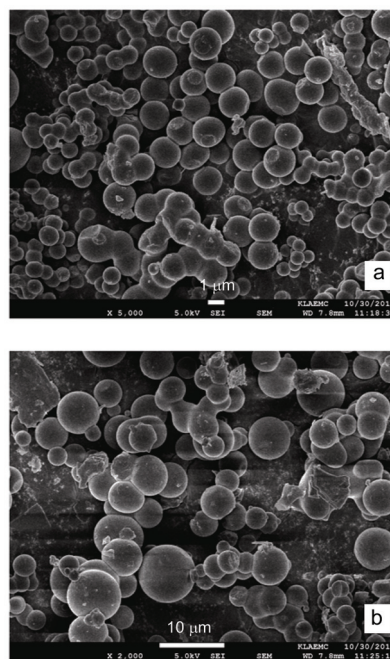


图 1 果糖水热法制备碳微球的扫描电镜图
Figure 1 SEM images of the carbonaceous microspheres
(a) C_{Fr} , (b) $\text{C}_{\text{Fr-S}}$

2.1.2 傅立叶红外光谱分析

对纯果糖的水热碳化得到的碳微球 C_{Fr} 和添加磺基水杨酸后得到的 $\text{C}_{\text{Fr-S}}$ 进行了红外图谱分析(图 2), 从图中可以看出两种碳微球在 3300, 1700 和 1600 cm^{-1} 附近都有吸收峰. 3300 cm^{-1} 处的吸收峰为 OH 的伸缩振动峰, 说明在制备的碳微球表面存在大量的羟基基团; 1700 cm^{-1} 处的吸收峰为 COO^- 的伸缩振动峰; 1600 cm^{-1} 附近的峰是 $\text{C}=\text{C}$ 双键的伸缩振动峰^[17]; $\text{C}_{\text{Fr-S}}$ 在 1026 和 1165 cm^{-1} 附近分别出现 SO_3H 和 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰^[18~20], 这说明该碳微球中引入了 SO_3H 基团. 在 C_{Fr} 样品的 1026 cm^{-1} 附近也出现了很小的吸收峰, 可能是 $\text{C}-\text{OH}$ 或 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团产生的伸缩振动峰^[16]. 碳微球表面所含有的 OH 和 COOH 基团, 可以吸附并诱导纤维素中的 β -1,4-糖苷键变形, 而 SO_3H 可以使纤维素长链上的 β -1,4-糖苷键发生断裂^[21,22], 水解为葡萄糖等小分

子产物.

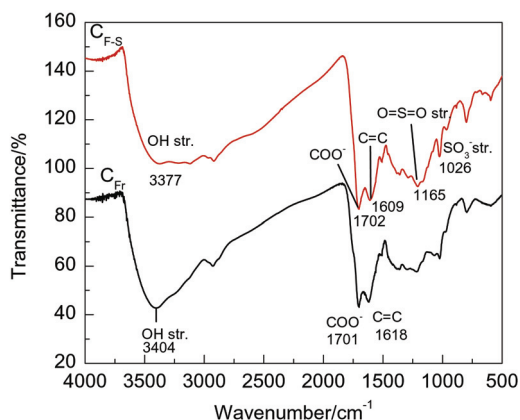


图2 碳微球的 FT-IR 图谱

Figure 2 FT-IR spectrum of carbonaceous microspheres

2.1.3 元素分析

通过对所制备的碳微球的元素含量(表 1)进行分析可知,两种碳微球的碳元素含量分别是 70.7%和 67.8%,远低于普通的活性炭的碳含量(90%左右);氧含量在 26%左右,大大高于普通的活性炭,说明其表面含有大量的含氧基团,从图 2 中的红外光谱和表 S2(Supporting Information)中的表面酸量测定结果可知这些含氧基团主要是羟基和羧基等. 水热碳化过程中加入磺基水杨酸聚合物所获得的碳微球的硫含量为 0.24%,结合图 2 中的红外图谱,说明有部分磺酸基被嫁接到了碳微球上.

表 1 碳微球的元素分析和比表面积数据

Table 1 Elemental analysis and BET surface area of the carbonaceous microspheres

Sample	Elemental analysis				BET surface area/ (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)
	C	H	S	O		
C _{Fr}	70.7	3.6	0	25.7	2	<0.01
C _{F-S}	67.8	5.8	0.24	26.0	<0.5	<0.01

2.2 不同碳微球对纤维素水解的催化性能

首先研究了果糖水热碳化得到的碳微球材料 C_{Fr} 催化纤维素水解的情况. 从图 3 中可以看到,在离子液体[BMIM][Cl]中,在没有添加任何催化剂的情况下,在 130 °C 下反应 4 h,还原糖产率为 4%左右. 生成的这部分少量的还原糖可能是由于反应体系中加入的水水解产生 H⁺的催化作用所引起的. 当加入 C_{Fr} 碳微球后,纤维素水解效率大大提高. 130 °C 下反应 30 min 还原糖产率为 12.2%,60 min 时产率增加到 25.6%,180 min 时还原糖产率达到最大值为 45.6%. 在以前的研究报道中,催化水解纤维素通常用硫酸、盐酸等强质子酸或浸渍负载磺酸根的固体酸^[23,24]. 而本工作中,我们利用果糖的水热碳化合成的碳微球材料在不经进一步功能化的情况下就可以有效地将纤维素催化水解. 这种碳微球材料

对纤维素的有效水解可以归因为其表面所富含的 COOH 和 OH 基团,这些基团不仅可以与纤维素上的羟基结合形成氢键,从而有助于破坏纤维素分子内和分子间氢键,而且 COOH 基团同时可以使纤维素分子内的 β -1,4-糖苷键发生断裂,从而促进纤维素水解为还原糖.

为了进一步提高碳微球固体酸的催化性能,在果糖水热反应体系中加入磺基水杨酸单体来实现碳微球形成过程中同步嫁接磺酸基,所得到的磺酸基碳微球固体酸对纤维素的催化水解结果如图 3 所示. 可以看到嫁接磺酸基后的碳微球其催化性能有了进一步的提高,在 130 °C 下,反应 30 min 还原糖产率为 32.4%,60 min 时产率增加到 52.9%,反应 90 min 还原糖产率达到了 60.7%. 说明磺酸基的嫁接对碳微球固体酸催化纤维素水解的活性有了较大提高. 在接下来的工作中,我们以磺酸化的碳微球固体酸 C_{F-S} 为催化剂研究不同反应条件下纤维素的催化水解情况.

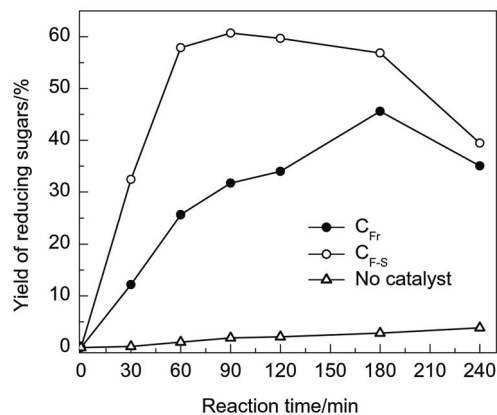


图3 离子液体[BMIM][Cl]中制得的碳微球对纤维素的催化水解

Figure 3 Catalytic hydrolysis of cellulose in [BMIM][Cl] over carbonaceous microspheres prepared from hydrothermal carbonization of fructose. Reaction conditions: cellulose 0.05 g, [BMIM][Cl] 1.0 g, catalyst 0.05 g, 130 °C

2.3 反应温度及时间对还原糖产率的影响

以 C_{F-S} 为催化剂,研究不同温度 and 不同反应时间下纤维素在离子液体[BMIM][Cl]中的水解情况. 从图 4 中可以看出,当反应温度为 110 °C 时,反应 180 min 还原糖的产率为 36.8%;120 °C 的反应温度下,反应 120 min 后还原糖的产率为 39.7%,130 °C 时,90 min 还原糖的产率为 60.7%,当温度增加到 140 °C 时,反应 30 min 还原糖的产率就达到了 54.3%. 反应温度对纤维素水解反应有很大的影响,一方面,随着反应时间的不断延长,不同温度下纤维素水解的时间曲线都呈现出先上升后下降的趋势,是因为反应刚开始时,纤维素水解的反应速度远高于还原糖的分解反应速度,还原糖的量不断增加,所以呈上升趋势. 当反应的水解速度与分解速度基本相当时,反应达到还原糖产率最大点,随着反应时间的进一步延长,还原糖的分解反应速度大于纤维素的水解

反应速度, 所以还原糖产率呈下降趋势. 另一方面, 当温度从 110 °C 增加到 140 °C 时, 对应温度下纤维素水解反应达到还原糖产率最大值的时间缩短了, 这主要是因为温度的增加会大大促进纤维素的水解过程. 另外, 还观察到反应温度较高的情况下(140 °C), 还原糖的产率随着反应时间的加长急剧下降, 这可能是因为较高的温度下, 纤维素水解的主要产物葡萄糖在酸性条件下会发生更多的副反应, 从而会降解生成其它副产物如 5-羟甲基糠醛、甲酸、乙酰丙酸以及其它一些不溶的聚合物^[25~27].

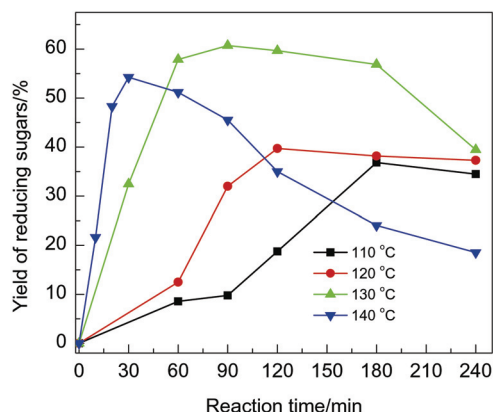


图 4 离子液体[BMIM][Cl]中反应温度和时间对 C_{F-S} 催化纤维素水解的影响

Figure 4 Effect of reaction temperature and reaction time on cellulose hydrolysis catalyzed by C_{F-S} in [BMIM][Cl]
Reaction conditions: cellulose 0.05 g, [BMIM][Cl] 1.0 g, C_{F-S} 0.05 g

2.4 催化剂的量对还原糖产率的影响

从图 5 中可以看出, 130 °C 下, 加入 0.01~0.1 g 的 C_{F-S} 催化剂均能有效地催化纤维素水解, 且还原糖产率均能达到 52% 以上, 只是不同催化剂量下达到最大值的反应时间不同. 加入 0.01 g C_{F-S} 催化剂反应 180 min, 还原糖的产率为 50.2%, 分别加入 0.03 g 和 0.05 g 催化剂反应 120 min 后, 还原糖的产率分别提高到 51.7% 和 59.7%. 这是因为随着催化剂的增加, 反应体系内的催化活性点位也在不断增加, 继而加快了纤维素的水解反应速率, 还原糖的产率达到最大值所需要的时间明显缩短; 增大催化剂量至 0.1 g, 还原糖的产率先是快速增加, 在 60 min 时达到最大值 60.1%, 而后快速下降, 在 180 min 时下降为 30.1%. 这是因为在反应过程中, 催化剂的活性点位不仅可以催化纤维素水解为还原糖, 而且过多的活性点位也会促进生成的还原糖进一步分解转化为 5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸、甲酸等^[28,29]副反应的发生. 催化剂使用量对还原糖产率的影响与温度的影响趋势类似, 都是随着时间的延长先增加后又慢慢减少, 且催化剂使用量越大(或温度越高), 还原糖达到最高点后其降解的速度越快.

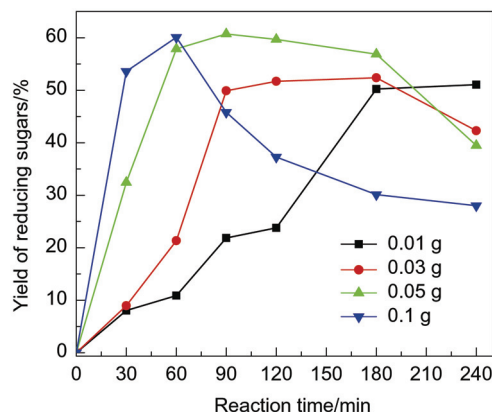


图 5 离子液体[BMIM][Cl]中反应催化剂量对 C_{F-S} 催化纤维素水解的影响

Figure 5 Effect of catalyst concentration on the yield of reducing sugar from cellulose in [BMIM][Cl] catalyzed by C_{F-S}
Reaction conditions: cellulose 0.05 g, [BMIM][Cl] 1.0 g, 130 °C

2.5 水的添加量对还原糖产率的影响

水是离子液体中纤维素水解过程中必不可少的一种反应物, 但是体系中过量的水的存在会影响纤维素的溶解及其水解. 我们研究了水的添加量的变化对纤维素水解的影响(图 6). 从图中可以看到, 在不往体系中加入水的情况下, 可以得到约 11% 的还原糖产率, 这主要是因为离子液体[BMIM][Cl]中含有微量水, 另外 [BMIM][Cl] 和纤维素都有吸湿性, 在试验操作过程中可能也会吸收微量水分, 这些微量的水分会参与到反应中. 之后, 还原糖产率先随着水含量的增加上升, 在水含量为 1% 时到达最大值, 之后随着水添加量的增加还原糖产率逐步降低. 这主要是因为适量水的增加可以降低离子液体的粘度并参与到纤维素的水解反应中, 从而在传质和动力学上有利于纤维素水解的进行. 但是随着水含量的进一步增加, 过量的水会与催化剂的酸性活性点位

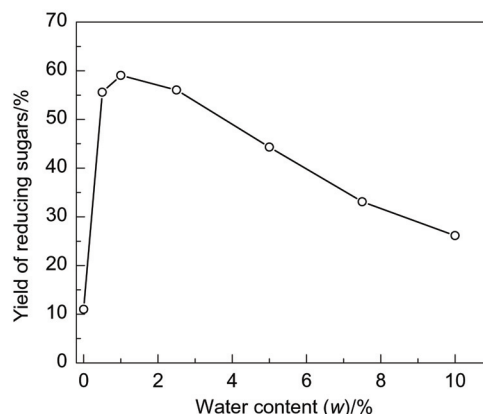


图 6 水的添加量对 C_{F-S} 催化纤维素水解的影响

Figure 6 Effect of water addition on cellulose hydrolysis catalyzed by C_{F-S} in [BMIM][Cl]
Reaction conditions: cellulose 0.05 g, [BMIM][Cl] 1.0 g, C_{F-S} 0.05 g, 130 °C, 90 min

发生水合作用,从而减少催化剂的活性点位,降低催化剂的催化活性^[30].此外,当水的添加量在5%以上时,可以明显观察到溶解于离子液体中的部分纤维素又重新析出(絮状),这也会大大影响纤维素的水解.

2.6 纤维素的起始用量对还原糖产率的影响

从实际应用的角度出发,反应过程中使用的纤维素初始浓度越高越有利.我们研究了不同纤维素加入量对纤维素水解为还原糖产率的影响(表2).可以看到,加入的纤维素起始浓度为3%和5%时两者具有差不多的还原糖产率,均在90 min时达到最大值60%左右.当纤维素起始浓度提高到10%时,其在90 min时的最大还原糖产率有一定程度的下降,但也能达到50%左右.此时还原糖产率的下降可能主要是因为产物中还原糖浓度的升高导致的糖类分子之间或糖类与5-羟甲基糠醛等副产物之间发生聚合等副反应的加剧所引起的^[31].

表2 纤维素的起始用量对还原糖产率的影响

Table 2 Effect of initial cellulose loading amount on the yield of reducing sugars in [BMIM][Cl]^a

Cellulose concentration/%	Reaction time/min	Yield of reducing sugars/%
3	60	49.1
	90	59.1
	120	57.6
	180	52.1
5	60	57.9
	90	60.7
	120	59.7
	180	56.7
10	60	38.4
	90	49.4
	120	48.6
	180	47.9

^a Reaction conditions: [BMIM][Cl] 1.0 g, C_{F-S} 0.05 g, 130 °C.

2.7 催化体系的循环使用

进一步研究了催化剂 C_{F-S} 在离子液体[BMIM][Cl]中催化水解纤维素的循环利用性及其催化活性的稳定性.在优化的反应条件下(130 °C, 0.05 g 催化剂 C_{F-S}, 反应时间 90 min),对催化剂和[BMIM][Cl]进行5次循环使用(图7).每次反应完后往反应液中加入1 g的水后先离心分离出催化剂,催化剂用无水乙醇和去离子水交替洗净后于80 °C烘箱中干燥12 h,以备下次循环使用.固体催化剂分离后的反应液采用NaOH溶液将糖类产物从离子液体中分离^[32],详细方法见 Supporting Information.产物分离后的离子液体经真空干燥脱水后循环使用.从图7中可以看出, C_{F-S} 第一次使用后还原糖的产率为60.7%,经过5次循环后还原糖的产率稍有下降(54.9%).循环利用性能的缓慢下降一方面可能是因为前一次反应后离子液体中残留的产物对反应有影响,

另外一方面可能是催化剂本身有效活性点位的减少造成的.对5次循环使用之后的催化剂进行硫元素分析表明其硫含量有一定的降低,由初次使用时的0.24%降至了0.19%,这一点与其FT-IR图谱在1026 cm⁻¹处—SO₃H的伸缩振动峰强度的减弱相一致(Supporting Information, Figure S1).总的来看,该催化体系能够多次循环使用且能保持良好的催化活性.

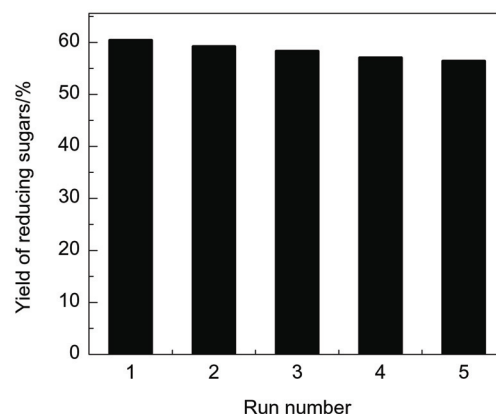


图7 催化剂 C_{F-S} 在离子液体[BMIM][Cl]中催化纤维素的循环利用

Figure 7 Recycling of the catalyst

Reaction conditions: cellulose 0.05 g, [BMIM][Cl] 1.0 g, catalyst 0.05 g, 90 min, 130 °C

3 结论

在150 °C的较低水热温度下,以果糖为前驱体,通过水热碳化方法制备了富含羧基和羟基的新型碳微球固体酸 C_{Fr};并以磺基水杨酸单体为共聚物,利用果糖的水热碳化通过一步法制备了磺酸化的碳微球固体酸 C_{F-S}.以离子液体1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM][Cl])作为反应溶剂,以两种碳微球固体酸为催化剂,研究了该反应体系下纤维素的水解过程,探索了反应温度、时间、催化剂用量等对纤维素水解和还原糖产率的影响.研究表明:单纯的果糖水热碳化所制备的碳微球固体酸 C_{Fr} 无需其它的功能化处理,就可以有效地催化纤维素水解,在130 °C下反应3 h,其还原糖产率为45.6%;经过一步法嫁接磺酸基后的碳微球 C_{F-S} 其催化活性有了一定的提高,在130 °C下反应90 min,其还原糖产率达60.7%.对后者的循环利用表明其经过5次使用后仍能保持良好的催化活性.本工作以生物质衍生糖为原料,利用温和的一步水热法制备碳微球固体酸,再将其应用于纤维素的高效水解,为生物质资源的高值化利用提供了一条新路径.

4 实验部分

4.1 催化剂制备

磁力搅拌下将10 g果糖溶解于60 mL去离子水中,将混合液移入100 mL带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应

釜内, 密封加热至 150 °C 反应 4 h. 反应结束后自然冷却至室温, 生成的固体用蒸馏水、无水乙醇交替洗至上清液透明, 将得到的黑色固体粉末于 80 °C 电热恒温干燥箱中干燥, 得到的固体命名为 C_{Fr}. 以上述同样的方法在水热体系中分别加入果糖和磺基水杨酸(两者的质量比分别为 2:1), 所得到的固体的催化剂表示为 C_{F-S}.

4.2 水解反应过程

将 0.05 g 纤维素溶解于 1.0 g 离子液体中, 加入 0.01 mL 水和 0.05 g 催化剂后在密闭反应器中加热至预定反应温度进行反应. 反应结束后, 用冰水迅速冷却, 以待后续的处理和分析.

4.3 还原糖的测定

还原糖产率的测定采用 3,5-二硝基水杨酸显色法(DNS). 利用紫外分光光度计在 540 nm 下测定还原糖的含量, 由还原糖标准曲线经计算得到反应物中还原糖的产率.

References

- [1] Yabushita, M.; Kobayashi, H.; Fukuoka, A. *Appl. Catal. B-Environ.* **2014**, *145*, 1.
- [2] Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044.
- [3] Sun, X. F.; Wang, H. H.; Hu, Y. H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2010**, *31*(9), 1901. (孙晓峰, 王海洪, 胡永红, 高等学校化学学报, **2010**, *31*(9), 1901.)
- [4] Li, Q. J.; Yin, Y. L.; Su, R. X.; Qi, W.; He, Z. M. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 88. (李秋瑾, 殷友利, 苏荣欣, 齐威, 何志敏, 化学学报, **2009**, *67*, 88).
- [5] Zhao, Y.; Lu, W. J.; Chen, J. J.; Zhang, Y. F.; Wang, H. T. *Front. Environ. Sci. Eng.* **2014**, *8*, 151.
- [6] Zhao, Y.; Li D.; Lu, W. J.; Wang, H. T.; Piao, X. S. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 2295. (赵岩, 李冬, 陆文静, 王洪涛, 朴雪松, 化学学报, **2008**, *66*, 2295.)
- [7] Lai, D. M.; Deng, L.; Guo, Q. X.; Fu, Y. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3552.
- [8] Gliozzi, G.; Innorta, A.; Mancini, A.; Bortolo, R.; Perego, C.; Ricci, M.; Cavani, F. *Appl. Catal. B-Environ.* **2014**, *145*(SI), 24.
- [9] Tan, I. S.; Lam, M. K.; Lee, K. T. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *94*, 561.
- [10] Kobayashi, K.; Kimura, S.; Kim, U. J.; Tokuyasu, K.; Wada, M. *Cellulose* **2012**, *19*, 967.
- [11] Sun, Z.; Cheng, M. X.; Li, H. X.; Shi, T.; Yuan, M. J.; Wang, X. H.; Jiang, J. X. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 9058.
- [12] Wang, H. Y.; Zhang, C. B.; He, H.; Wang, L. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2010**, *26*, 1873. (王华瑜, 张长斌, 贺泓, 王莲, 物理化学学报, **2010**, *26*, 1873.)
- [13] Guo, H. X.; Qi, X. H.; Li, L. Y.; Smith, R. L. *Bioresour. Technol.* **2012**, *116*, 355.
- [14] Zhang, C. B.; Wang, H. Y.; Liu, F. D.; Wang, L.; He, H. *Cellulose* **2013**, *20*, 127.
- [15] Titirici, M. M.; White, R. J.; Falco, C.; Sevilla, M. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6796.
- [16] Ryu, J.; Suh, Y. W.; Suh, D. J.; Ahn, D. J. *Carbon* **2010**, *48*, 1990.
- [17] Li, X. T.; Jiang, Y. J.; Shuai, L.; Wang, L. L.; Meng, L. Q.; Mu, X. D. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1283.
- [18] Van de Vyver, S.; Thomas, J.; Geboers, J.; Keyzer, S.; Smet, M.; Dehaen, W.; Jacobs, P. A.; Sels, B. F. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3601.
- [19] Fukuhara, K.; Nakajima, K.; Kitano, M.; Kato, H.; Hayashi, S.; Hara, M. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 778.
- [20] Niranjane, A. P.; Madhou, P.; Stevenson, T. W. *Enzyme Microb. Technol.* **2007**, *40*, 1464.
- [21] Kitano, M.; Yamaguchi, D.; Suganuma, S.; Nakajima, K.; Kato, H.; Hayashi, S.; Hara, M. *Langmuir* **2009**, *25*, 5068.
- [22] Suganuma, S.; Nakajima, K.; Kitano, M.; Yamaguchi, D.; Kato, H.; Hayashi, S.; Hara, M. *Solid State Sci.* **2010**, *12*(6SI), 1029.
- [23] Huang, Y. B.; Fu, Y. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1095.
- [24] Li, C. Z.; Zhao, Z. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1847.
- [25] Qi, X. H.; Watanabe, M.; Aida, T. M.; Smith, R. L. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1771.
- [26] Okamura, M.; Takagaki, A.; Toda, M.; Kondo, J. N.; Domen, K.; Tatsumi, T.; Hara, M.; Hayashi, S. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 3039.
- [27] Telke, A. A.; Ghatge, S. S.; Kang, S. H.; Thangapandian, S.; Lee, K. W.; Shin, H. D.; Um, Y.; Kim, S. W. *Bioresour. Technol.* **2012**, *112*, 10.
- [28] Wang, P.; Yu, H. B.; Zhan, S. H.; Wang, S. Q. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 4179.
- [29] Wang, D.; Shang, S. B.; Song, Z. Q.; Lee, M. K. J. *Ind. Eng. Chem.* **2010**, *16*, 152.
- [30] Yamaguchi, D.; Suganuma, S.; Nakajima, K.; Kato, H.; Hara, M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3181.
- [31] Guo, H. X.; Lian, Y. F.; Yan, L. L.; Qi, X. H.; Smith, R. L. *Green Chem.* **2013**, *15*, 2167.
- [32] Sun, N.; Liu, H. B.; Sathitsuksanoh, N.; Stavila, V.; Sawant, M.; Bonito, A.; Tran, K.; Geroge, A.; Sale, K.; Singh, S.; Simmons, B. A.; Holmes, B. M. *Biotechnol. Biofuels* **2013**, *6*, 39.

(Zhao, C.)