

Current Situation and Progress of Catalytic Hydrogenation of cellulose

Hongjun Wang, Shasha Zhao, liang Zhou, Dan Wang

College of Chemical Engineering, Changchun University of Technology Changchun, CCUT, China

Email: wanghongjun@mail.ccut.edu.cn ; zhaoshasha66@163.com

Abstract: Cellulose is the most abundant and renewable biomass in biosphere, it was expected for the solution of human food, energy and environmental issues. In present biomass are few utilized in industry but burning and paper. Cellulose degradation has been studied for a long time. In recent years, the method of catalytic hydrogenation of cellulose degradation is paid more attentions by academia. This paper discusses the structure and characteristics of cellulose, clarify the significance of cellulose utilization, and cellulose for the catalytic hydrogenation of recent status and progress were reviewed.

Keywords: cellulose; Catalytic hydrogenation; Cellulose utilization

纤维素催化加氢的研究现状与进展

王洪军, 赵莎莎, 周 亮, 王 丹

长春工业大学化学工程学院, 长春, 中国, 130012

Email: wanghongjun@mail.ccut.edu.cn, zhaoshasha66@163.com

摘 要: 纤维素是生物圈中最丰富的和可再生的生物质, 它曾被寄希望用于解决人类的食物、能量和环境问题, 但目前生物质除了用于燃烧和造纸等以外很少有其它方面的工业化应用报道。长期以来, 人们一直致力于纤维素降解方面的研究。近年来, 学术界采用催化加氢的方法对纤维素降解的研究取得了较大的进展。本文探讨了纤维素的结构及特点, 阐明纤维素综合利用的重大意义, 并针对近年来纤维素催化加氢的研究现状及进展进行了综述及前景展望。

关键词: 纤维素; 催化加氢; 综合利用

1 引言

自然界纤维素主要来源于棉花, 麻, 树木, 野生植物等, 此外还有很大一部分来源于各种作物的茎秆, 如麦秆, 稻草, 高粱秆, 甘蔗渣等。它是植物的支持组织, 是植物细胞壁结构物质的主要成分。绿色植物通过光合作用每年能合成 1.5Tt 的纤维素, 纤维素是地球上最丰富的可再生生物质资源。

充分利用纤维素, 避免了大量占用农用耕地种植甘蔗、玉米等来生产生物燃料, 解决了生物燃料和粮食之间的土地之争。有效利用纤维素不仅能带来巨大的经济效益, 还能带来巨大的社会效益。

2 纤维素的结构及其特点

资助信息: 吉林省环境保护厅科技计划项目 2009-12,

2.1 纤维素的化学组成及结构

纤维素是由 D-葡萄糖以 β -1, 4-糖苷键组成的大分子多糖, 分子式可以写作 $(C_6H_{10}O_5)_n$, 其中 n 为葡萄糖基的数量, 称为聚合度 (DP), 一般认为纤维素分子约由 8000-12000 个左右的葡萄糖残基所构成。

利用特定条件下的溶解度, 将纤维素人为地划分为: (1) α -纤维素, 指在 20℃ 下不溶于 16.5%NaOH 溶液的纤维素部分; (2) β -纤维素, 将萃取碱液用酸中和后所沉淀出的部分; (3) γ -纤维素, 残留在中和溶液中未沉淀的部分。

2.2 氢键

天然纤维素分子中的每个葡萄糖单元环上均有 3 个羟基, 羟基上极性很强的氢原子与另一羟基上颠覆性很强的氧原子上的孤对电子, 互相吸引形成氢键

(-OH...H)，因此纤维素大分子之间、纤维素和水分子之间、纤维素大分子内，都可以形成氢键，如分子内氢键O-H...O 和O-H...O，分子间氢键O-H...O，等。在X射线衍射技术与中子散射技术的帮助下，人们发现结晶区纤维素除了存在O-H...O型氢键外，还存在着一种较弱的氢键作用，即C-H...O型氢键。当大量的游离羟基形成氢键时，纤维素的氢键力是非常巨大的^[1]。

2.3 结晶及原纤维结构

植物纤维素结构复杂，基本上是由原纤维构成的微纤维束集合而成，原纤维是由15-40根由结晶区域和无定形区域构成的纤维分子长链。纤维素的结晶区域是由纤维素分子进行非常整齐规则的折叠排列而成的。在结晶区域里，葡萄糖分子的羟基或在分子内部或与分子外部的氢离子相结合，没有游离的羟基存在，所以纤维素分子具有牢固的结晶构造，酶分子及水分子难以侵入到内部中。因此，纤维素的结晶部分比无定形部分难降解^[2]。

3 纤维素的研究及应用进展

3.1 纤维素综合利用的意义

随着环境问题的日益突出和紧迫，温室气体CO₂的大量产生和能源储备的有限性是现在制约利用化石燃料制备化学品的主要因素。

为了替代化石燃料，生物质丰富且廉价，极具作为燃料和化学品的重要来源的潜能。而且，由于大自然中的绿色植物能对排放在环境中的碳元素进行循环利用，生物质的利用是不会造成环境的负担，对环境是无污染的。

而生物质有很广泛的意义，它包括植物原料、动物残体、城市垃圾等。尤其是碳水化合物，像淀粉，纤维素和半纤维素等，它们都是绿色植物利用光能、水和二氧化碳通过光合作用合成的。其中淀粉是大米，玉米和马铃薯的主要成分，而木头是由纤维素（40%-50%）、半纤维素（20%-30%）、木质素（15%-25%）组成的。

淀粉和纤维素都是有葡萄糖基组成的聚合物，淀粉在热水中是可溶的，在相对温和的条件下，淀粉能在酸、酶和催化剂的作用下容易地降解成化学品。而纤维素不溶于水和普通的有机溶剂，而且其存在大量的分子内、分子间氢键作用力而难于降解。

但是，淀粉的主要来源是粮食，且能被人类所消化吸收，因此我们首先将它作为食物来加以应用。而纤维素的主要来源是棉、麻、植物秸秆等，且不能被人类所消化吸收的，不存在粮食之争，而且大量利用秸秆等废弃纤维素不仅能缓解环境对其降解的压力，而且还能带来可观的经济效益和社会效益。考虑到这一点，纤维素就有很大的潜力作为生产燃料和化学品的原材料。

但是对纤维素的利用还仅限在纺织，造纸，塑料和木材行业，还有大量的纤维素闲置未用而腐烂。因此，充分利用纤维素的道路任重而道远。

3.2 纤维素催化加氢的研究进展

自20世纪初期，人们就已经知道用酸催化^[3-5]，碱处理^[6,7]，热水解^[8-10]或生物酶^[11,12]的方法可以使纤维素降解。然而这些方法都存在着一定的缺陷。

酸碱催化存在着葡萄糖进一步转化的难度，且腐蚀性强，需要处理有危险性的酸碱和反应产生的大量的中间产物。热水解法是在高温热化学处理下进行的纤维素的转化，这种工艺的主要缺点就是产物的选择性比较低。生物酶法是利用纤维素酶来降解纤维素。这个工艺包括若干步骤，虽然经过大量的实验工作，仍存在耗资大，酶的活性低，且产物和酶分离困难等缺点。后来人们又在超临界水^[13-16]中对纤维素进行降解，此工艺条件苛刻，选择性低，且费用大。

因此，要寻找一种新的催化路径是一项巨大的挑战。近年来，国内外学者用催化加氢的方法，考察了催化剂、反应体系、工艺条件等，以提高反应的转化率和产物的选择性，并取得了较大的进展。

日本北海道大学学者Atsushi Fukuoka 和Paresh L. Dhepe^[17-19]用Pt, Ru, Pd, Rh, Ir, Ni等做活性组分， γ -Al₂O₃, HZSM-5, HUSY(20), SiO₂等作载体制备了多种催化剂，分别在在190℃, 5MPaH₂条件下对纤维素进行催化加氢反应，反应了24h，研究证明Pd, Rh, Ir and Ni的活性不如Pt, Ru，而载体中 γ -Al₂O₃, HUSY (Si/Al = 40), SiO₂-Al₂O₃和HUSY (Si/Al = 20)也比HZSM-5, Hb, HMOR, SiO₂, FSM-16, ZrO₂, TiO₂ 和活性炭有更大的产率。其中Pt/ γ -Al₂O₃催化剂能提供最大的转化率和选择性，得到糖醇的产率为31%，其中山梨(糖)醇和甘露醇的产率分别为：25%和6%。并且他们认为，载体上的酸性位点首先催化纤维素水解转化成葡萄糖，而后葡萄糖上的半缩醛集团在金属上通过氢还原生成

山梨醇。而且，在相同的条件下葡萄糖的转化率能达到100%，因此他们认为纤维素水解生成葡萄糖是纤维素降解的限速步骤。

北京大学刘海超等^[20]用贵金属钌纳米粒子对纤维二糖一步转化成己糖醇进行了研究，在150℃，4MPaH₂条件下对纤维二糖进行催化加氢反应12h，实验结果为Ph=2时纤维素的转化率为100%，山梨糖的选择性为66.9%。Ph=10.0时纤维素的转化率为75.6%，双脱氧己糖醇的选择性为17.1%。他们还用钌纳米粒子在离子液体中对纤维素进行催化加氢研究，初期的实验结果为纤维素的转化率达到15%。后来他们^[21]用Ru/C催化剂在不同的体系（水，乙醇或二氧杂环乙烷，乙醇/水=1：1）中进行纤维素催化加氢的研究，结果表明，在水的体系中纤维素的转化率（85.5%）和己糖醇的产率(39.3%)最高。

大连化物所张涛研究员等^[22,23]用碳热氢还原法制备了Ni-W₂C催化剂对纤维素进行催化研究，纤维素转化率为100%，山梨糖醇，甘露醇的产率分别为3.9%，1.9%，其中，值得一提的是乙二醇达到有史以来最高产率：61%。后他们^[24]制备了过渡双金属催化剂如Ni-W, Pd-W, Pt-W, Ru-W, and Ir-W负载在不同的载体上，其中Ni-W/SBA-15的活性最好，纤维素的转化率能达到100%，乙二醇的产率高达75.4%。

厦门大学王野等^[25]用商用的85%结晶的微晶纤维素制备了33%-85%的微晶纤维素，用碳纳米管负载钌催化剂对这些纤维素进行催化转化，其中85%结晶的微晶纤维素转化后能得到40%的己糖醇的产率（其中山梨醇的产率为36%），据报道，这是有史以来纤维素直接转化生成糖醇的最高产率。

荷兰代尔夫特理工大学Rafael Menegassi de Almeida等^[26]对在离子液体中纤维素转化成异山梨醇进行了研究，纤维素水解生成D-葡萄糖，然后加氢生成葡萄糖醇，脱水生成山梨糖醇酐，继续脱水生成异山梨醇等主要反应在离子液体中循环进行，其中水解和加氢反应都能完全进行，脱水反应也能完成95%以上。因此原则上，纤维素转化成异山梨醇在碳总数上的转化率能达到95%。

新加坡化学工程研究所Yinghuai Zhu等^[27]用离子液体固定在钌纳米粒子和一种可逆粘合剂中对纤维素催化转化成己糖醇进行了研究，当用[BMIM]Cl+1+Ru作催化剂时（复合物1为硼酸和n-正丁基-3-咪唑阳离子复分解而成），纤维素的转化率达到100%，而山梨

醇的产率达到94%。

4 纤维素应用前景展望

随着环境问题和能源危机的日益严重和紧迫，生物物质的开发利用将会得到越来越多的重视。纤维素作为自然界中丰富的可再生生物质资源，而且是绿色的、环境友好的化工原料，人们对它的开发利用也将会更广泛更深入。而对于降解纤维素开发一种新的催化路径也将是一项重大的挑战。

致 谢

感谢吉林省环境保护厅科技计划项目支持！

References (参考文献)

- [1] Zhang jingqiang, Lin Lu, Zhang Yong, MITCHELL.G, Liu Shijie. Advance of Studies on Structure and Decrystallization of Cellulose[J], 2008, 28(6), P109-114.
张景强, 林鹿, 张勇, MITCHELL.G, 刘世界. 纤维素结构与解结晶的研究进展[J], 2008, 28(6), P109-114.
- [2] Zhang Pingping, Liu Xianhua. Current Situation and Progress Of Biodegradation Of Cellulose[J], 2004, 11(3), P48-54.
张平平, 刘宪华. 纤维素生物降解得研究现状及进展[J], 2004, 11(3), P48-54.
- [3] Mosier N S, Sarikaya A, Ladisch C M ,et al. Characterization of Dicarboxylic Acid for Cellulose Hydrolysis[J], Biotechnol Prog., 2001, 17(3), P474-480.
- [4] Zhao Haibo, Kwak Ja Hun, Wang Yong, et al. Effects of Crystallinity on Dilute Acid Hydrolysis of Cellulose by Cellulose Ball-Milling Study[J], Energy Fuels, 2006, 20(2), P807-811.
- [5] Torget R W .Fundamental Aspects of Dilute Acid Hydrolysis/Fractionation Kinetics of Hardwood Carbohydrates. 1. Cellulose Hydrolysis[J], Ind Eng Chem Res, 2000, 39(8), P2 817-2 825.
- [6] Pavasars I, Hagberg J, Borén H, et al. Alkaline Degradation of Cellulose: Mechanisms and Kinetics[J], Polymer Environ, 2003, 11(2), P39-47.
- [7] Charles J. Knill, John F. Kennedy. Degradation of cellulose under alkaline conditions[J], Carbohydrate Polymers, 2003, 51, P281-30.
- [8] Yun Yu, Xia Lou, and Hongwei Wu. Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot-Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods[J],Energy & Fuels, 2008, 22,P46-60.
- [9] Megumu Inaba, Kazuhisa Murata, Masahiro Saito, and Isao Takahara. Hydrogen Production by Gasification of Cellulose over Ni Catalysts Supported on Zeolites[J], Energy Fuels, 2006, 20 (2), P432-438.
- [10] Keiichi Tomishige, Mohammad Asadullah, and Kimio Kunitomori. Novel catalysts for gasification of biomass with high conversion efficiency[J], Catalysis Surveys from Asia, 2003, 7(4), P219-233.
- [11] Bhat M K, Bhat S. Cellulose Degrading Enzymes and Their Potential Industrial Applications[J], Biotechnol Adv, 1997, 15(3-4), P583-620.
- [12] Yang Bin, Willies D M, Wyman C E. Changes in the Enzymatic Hydrolysis Rate of Acid Cellulose with Conversion[J]. Biotechnol Bioeng, 2006, 94(6), P1 122-1 128.
- [13] In-Gu Lee, and Son-Ki Ihm. Catalytic Gasification of Glucose over Ni/Activated Charcoal in Supercritical Water[J], Ind. Eng.

- Chem. Res.*, 2009, 48 (3), P1435-1442.
- [14] M itsuru Sasaki, Fan g Zhen, Yoshiko Fukushima, et al. Dissolution and Hydrolysis of Cellulose in Sub critical and Supercritical Water[J], *Ind Eng Chem Res*, 2000 39(8), P2 883-2 890.
- [15] Lv Xiuyang, Zhuitian Zhangyi, Lingmu jizhi. The kinetics of cellulose in near-critical water decomposition and product distribution[J], *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2001, 52(6), P556-559.
吕秀阳, 追田章义, 铃木基之. 纤维素在近临界水中的分解动力学和产物分布[J]*化工学报*, 2001, 52(6), P556-559.
- [16] Adam J. Byrd, K. K. Pant, and Ram B. Gupta. Hydrogen Production from Glucose Using Ru/Al₂O₃ Catalyst in Supercritical Water[J], *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46 (11), P3574-3579.
- [17] Atsushi Fukuoka and Paresh L. Dhepe. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols [J], *Angew. Chem.* 2006, 118, P5285-287.
- [18] Paresh L. Dhepe, Atsushi Fukuoka. Cracking of Cellulose over Supported Metal Catalysts [J], *Catal Surv Asia*, 2007, 11, P186-191.
- [19] Paresh L. Dhepe and Atsushi Fukuoka. Cellulose Conversion under Heterogeneous Catalysis [J], *ChemSusChem*.2008, 1, P969-975.
- [20] One-Step Conversion of Cellobiose to C6-Alcohols Using a Ruthenium Nanocluster Catalyst [J]. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128 (27), P8714-8715.
- [21] Cellulose Conversion into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water [J], *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 46, P7636 –7639.
- [22] N Ji, T Zhang, M Y Zheng, A Q Wang, H Wang, X D Wang, andJ G G Chen. Direct Catalytic Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol Using Nickel-Promoted Tungsten Carbide Catalysts[J], *Angew. Chem.Int.Ed.* 2008, 47, P8510-8513.
- [23] Na Ji , Tao Zhang, Mingyuan Zheng, Aiqin Wang, Hui Wang, Xiaodong Wang, Yuying Shu , Alan L. Stottlemeyer, Jingguang G. Chen c. Catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol over supported carbide catalysts[J], *Catalysis Today*. 2009, 147, P77–85.
- [24] Ming-Yuan Zheng, Ai-Qin Wang, Na Ji, Ji-Feng Pang, Xiao-Dong Wang, and Tao Zhang. Transition Metal–Tungsten Bimetallic Catalysts for the Conversion of Cellulose into Ethylene Glycol [J], *ChemSusChem* 2010, 3, P63–66.
- [25] Weiping Deng, Xuesong Tan, Wenhao Fang ,Qinghong Zhang ,Ye Wang. Conversion of Cellulose into Sorbitol over Carbon Nanotube-Supported Ruthenium Catalyst [J], *Catal Lett.* 2009, 133, P167–174.
- [26] Rafael Menegassi de Almeida, Jianrong Li, Christian Nederlof, Paul O'Connor, Michiel Makkee, and Jacob A. Moulijn Cellulose Conversion to Isosorbide in Molten Salt hydrate Media [J], *ChemSusChem* 2010, 3, P325 – 328.
- [27] Yinghuai Zhu, Zhen Ning Kong, Ludger Paul Stubbs, Huang Lin, Shoucang Shen, Eric V. Anslyn, and John A. Maguire. Conversion of Cellulose to Hexitols Catalyzed by Ionic Liquid-Stabilized Ruthenium Nanoparticles and a Reversible Binding Agent [J], *ChemSusChem* 2010, 3, P67–70.