

# 脫層型層狀複金屬氫氧化物催化纖維素水解

鄭守志，蔡振章 教授\*

Department of Applied Chemistry, National University of Kaohsiung, Kaohsiung 811, Taiwan

\*Email: tctsai@nuk.edu.tw

## Abstract

纖維素是一種巨量的生質能原生材料，本次研究使用脫層型層狀複金屬氫氧化物當作觸媒催化纖維素水解，首先將層狀複金屬氫氧化物(LDH)做插層的動作，使層間距擴大，之後將插層後的LDH於甲醯胺溶劑加熱後，經過XRD鑑定可得到兩種脫層LDH，我們將其中一種的部分脫層LDH作纖維素的水解反應，經過高溫壓力閥中反應後利用層析儀器檢視其產物分布，並討論形成後的產物路徑走向。

關鍵字：纖維素，層狀複金屬氫氧化物，脫層

NSC Project No. : NSC 101-2345-M-001-001

## 1 Introduction

隨著世界經濟發展對於能源需求的不斷增長，傳統的石油、煤礦、天然氣等化石能源供不應求，並且大量的溫室氣體排放對環境造成嚴重影響。發展可再生能源成為一個重要的課題，因此，開發低碳乾淨能源技術對可持續發展和環境保護具有重要的意義。相比於風能、水能和太陽能，生質能可以轉化為接近傳統的液態燃料供現代交通工具使用，新一代生質能為植物纖維，其中纖維素占了 40-50% 含量，每年光合作用可產生  $10^{11-12}$  噸的纖維素，廣泛用於造紙業，因為豐富的分子內與分子間氫鍵，使得纖維素形成一種延伸型的網狀結構而難以反應，所以將纖維素做後續的開發與應用，是相當具有潛力和挑戰性，尤其以纖維素水解出可用的平台分子為主要的發展。

在纖維素水解發展中，Onda 等人[1]於 423 K 和硫酸化活性碳觸媒催化下具有相當高的葡萄糖選擇率；而在 Lanzafame[2]等人使用沸石觸媒催化並與其他常見觸媒如 SBA-15、Amberlyst-15、雜多酸和氧化鋁作比較；最後在 Fang[3]等人中用到水滑石當作觸媒，在參數探討中得到不錯的葡萄糖選擇率等。

## 2 Methods

### 2.1 合成插層型水滑石(LDH)

將市售水滑石LDH於500°C下鍛燒4小時，秤取2.88克SDS與0.06克氫氧化鈉放入一圓底瓶，加入100 mL去離子水攪拌30分鐘至完全溶解，將上述鍛燒後水滑石秤取1克加入，架設迴流裝置，於氮氣下溫度60°C持續72小時完成，取出後以上述離心震盪方式清洗烘乾12小時完成插層型DS-LDH；另法參考Jobbagy[4]文章，配製200 mL含有0.057 M  $\text{AlCl}_3$ 和1.43 M  $\text{MgCl}_2$ ，緩慢攪拌後，滴入200 mL 1.14 M NaDS溶液，並利用5 M KOH調整pH值至10左右，最後於60°C熟成6小時後完成

### 2.2 合成脫層型水滑石(LDH)

秤取0.5克DS-LDH樣品放入50 mL圓底瓶，加入20 mL甲醯胺於60/80°C氮氣下迴流6/24小時完成，根據溫度和時間的調整可得到不同脫層程度的LDH；另一種將0.4克DS-LDH於甲醯胺中，放入震盪機震盪半小時，完成後靜置2小時，維持此循環直到四次

### 2.3 催化實驗

秤取0.1 g指定觸媒(水滑石)與0.1 g微結晶纖維素(MCC)加入鐵氟龍容器，隨後以量筒量取10 mL DI水加入容器內，以手動方式用刮勺將容器內物質攪拌至勻相，以止瀉帶密封瓶口，將容器放入不銹鋼壓力閥，於加熱反應器設置190°C持續24h完成

### 2.4 催化公式計算

$$\text{Conversion \%} = \frac{M_{\text{cellulose}}^* - M_{\text{cellulose}}}{M_{\text{cellulose}}^*} \times 100 \%$$

$$M_{\text{cellulose}} = M_{\text{solid recovered}} - M_{\text{solid catalyst}}$$

$$\text{Selectivity \%} = \frac{\text{Product weight in liquid phase}}{\text{Total organic weight in liquid phase}} \times 100\%$$

### 3 Results and Discussions

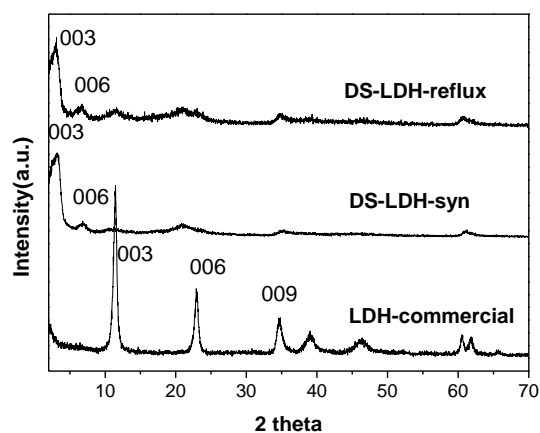


圖 1: 插層型 LDH-XRD 圖.

上圖我們可觀察到在市售的 LDH 經過兩種插層法得到的 DS 型態的 LDH 之 XRD 圖，因為 DS 離子的嵌入使得層間距擴大，導致 003 面位移至低角度的位置，途中可得知水熱合成和迴流的方法都可得到插層型的 LDH

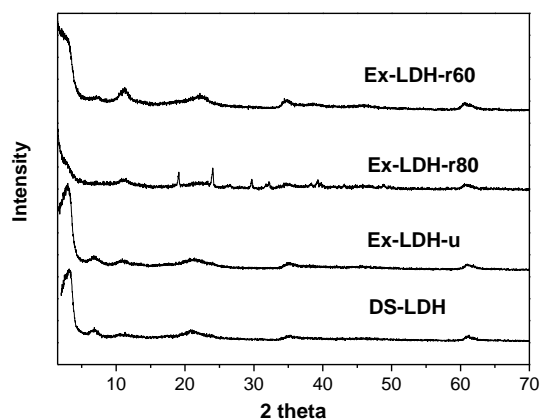
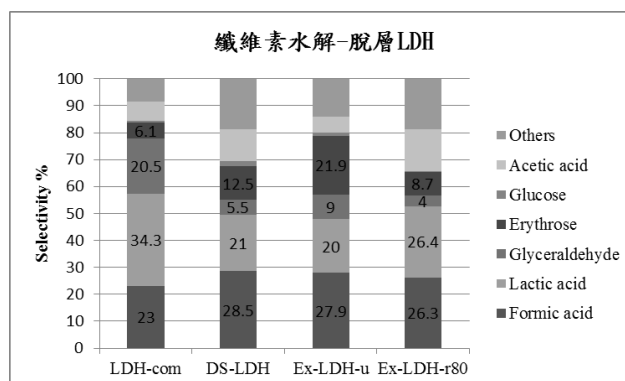


圖 1: 脫層型 LDH-XRD 圖.

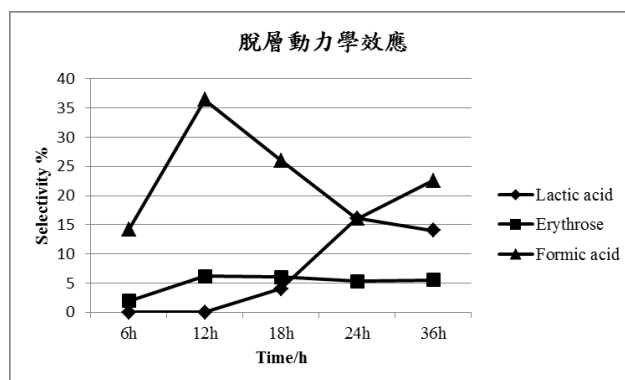
上圖我們可觀察到三種經過脫層處理後的 LDH 之 XRD 圖，在經過震盪的 LDH 顯示低角度峰還在顯示脫層效果不明顯；在經過 80°C 迴流下可得到完全脫層的樣品，但會有部分氧化物峰出現；而 60°C 迴流下可得到較峰值較平滑的峰值，我們將此樣品評為部分脫層，在催化反應中則以 80°C 迴流和震盪的樣品作為觸媒使用



	LDH-com	Ex-LDH-u	Ex-LDH-r80
轉化率 %	60	58	58

圖 3: 脫層 LDH 催化反應結果圖.

從此圖我們可以看到在市售 LDH 未脫層前的產物主要是以乳酸為主，插層後的 LDH 以甲酸為主；在經過溶劑部分脫層後，主產物仍是以甲酸為最大宗，乳酸次之，使得反應路徑脫層前後具有差異性



反應時間(h)	6	12	18	24	36
轉化率 %	18	46	39	61	66

圖 4: 脫層動力學催化反應結果圖.

將 Ex-LDH-r80 觸媒做動力學的探討，可觀察初期反應是以何種產物為主要產出，而在過程中又是以哪種中間產物作為產量的轉移，使甲酸成為較高的產物。而從反應初期來看，甲酸就具有高產量的特性，一直到反應末期都具有一定的產出，但是乳酸卻在中後期才開始有明顯提升的，進而到反應 24h 後成為第二副產物

吾人推測甲酸高強度的原因有兩種，第一種是部分脫層的 LDH 仍保有 DS 型態的大層間距，使得前期纖維素利於甲酸的產生；第二種是由於部分脫層後的 LDH 將表面的高強度鹼暴露出來，使得纖維素遇到較強的鹼做完全裂解反應( $C6 \rightarrow 6C1$ )，得到較多的甲酸等；而乳酸在後期才產生的原因有兩種，第一種是纖維素在反應後期經過溶解再生後形成低結晶的較大顆粒，使得反應速率有所改變並且有不同的接觸表面積，而使得反應結果往 C3 方向做裂解才使得乳酸產量上升；第二種則是脫層後水滑石經過長時間在水溶液反應，其特殊的記憶效應使之回復層狀結構，進而又與纖維素水解之中間產物做層內催化裂解，來得到較多的乳酸產量所致。

#### 4 Conclusion

脫層後的 LDH 的確在催化路徑上，與未脫層前的樣品有所不同，因此往後我們可設計出更多的參數，探討脫層 LDH 實質反應路徑為何，並在脫層的方法上優化，得到更完整脫層的樣品，並確認其脫層的結果

#### References

- [1] Onda, A.; Ochi, T.; Yanagisawa, K. “Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts” *Green Chem.* **2008**, *10*, 1033-1037.
- [2] Lanzafame, P.; Temi, D. M.; Perathoner, S.; Spadaro, A. N.; Centi, G. “Direct conversion of cellulose to glucose and valuable intermediates in mild reaction conditions over solid acid catalysts” *Catalysis Today*. **2012**, *179*, 178-184.
- [3] Fang, Z.; Zhang, F.; Zeng, H. Y.; Guo, F. “Production of glucose by hydrolysis of cellulose at 423 K in the presence of activated hydrotalcite nanoparticles” *Bioresource Technology*. **2011**, *102*, 8017-8021.
- [4] Jobbagy, M.; Regazzoni, A. E. “Delamination and restacking of hybrid layered double hydroxides assessed by in situ XRD” *Journal of Colloid and Interface Science*. **2004**, *275*, 345-348.