

仿酶固体酸的合成及其纤维素水解性能

王海松, 靳书缘, 杨超

(大连工业大学 轻工与化学工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: 固体酸水解纤维素因为无腐蚀性、容易回收再利用等优点越来越受到关注,但也存在与纤维素接触困难、水解效率低等问题。模仿纤维素酶水解的作用机理,以无水四氯化锡为催化剂,多聚甲醛/氯磺酸为氯甲基化试剂,对 Amberlyst-15 固体酸进行氯甲基化改性,通过引入对纤维素具有亲和性的氯基,改善固体酸的水解效率。考察了多聚甲醛、无水四氯化锡、氯磺酸用量以及反应时间对 Amberlyst-15 改性效果的影响。通过红外光谱、热重分析、扫描电镜与 BET 等对氯甲基化 Amberlyst-15 的结构以及功能基团进行分析和表征。实验结果表明,氯甲基化 Amberlyst-15 在 150 °C、12 h 条件下水解球磨微晶纤维素葡萄糖得率为 62.37%,相比未改性的 Amberlyst-15 葡萄糖得率 16.19% 提高了 3.85 倍。Amberlyst-15 引入氯基改善了其与纤维素的传质效果,提高了纤维素的水解效率。

关键词: 固体酸; 氯甲基化; Amberlyst-15; 纤维素; 葡萄糖

中图分类号: TS711; TQ322.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-1404(2018)05-0345-06

Synthesis enzyme-mimic solid acid and its catalytic performance to cellulose

WANG Haisong, JIN Shuyuan, YANG Chao

(School of Light Industry and Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: Solid acid has been attracted extensive attentions due to its advantages such as no corrosion, easily to be recovered and reused and so on. The traditional solid acids generally exhibited poor affinity to cellulose and low hydrolysis efficiency. Chloromethylation reaction of Amberlyst-15 was performed using paraformaldehyde/chlorosulfuric acid as chloromethylation reagent and anhydrous stannic tetrachloride as catalyst. The hydrolysis efficiency of cellulase-mimetic solid catalyst was improved by introducing chloride ions into Amberlyst-15. Various factors affecting chloromethylation reaction of Amberlyst-15 were investigated, such as paraformaldehyde, anhydrous stannic tetrachloride, chlorosulfonic acid and reaction time. The structure and functional groups of chloromethylation Amberlyst-15 were characterized by FT-IR, TGA, SEM, and BET. The results suggested that the yield of glucose was 62.37% after hydrolyzing ball-cellulose at 150 °C in 12 h with chloromethylated Amberlyst-15, which was about 3.85 times the glucose yield (16.19%) with Amberlyst-15 at the same conditions. It was further confirmed that the introduction of chlorine into Amberlyst-15 could improve its mass transfer effect between cellulose and enhance the hydrolysis efficiency of cellulose.

Key words: solid acid; chloromethylation; Amberlyst-15; cellulose; glucose

收稿日期: 2018-05-25.

基金项目: 国家自然科学基金项目(31770624).

作者简介: 王海松(1978-),男,教授.

0 引言

纤维素水解产物葡萄糖在食品、医药、日化以及化工领域有广阔应用。近年来,固体酸水解纤维素凭借可回收、腐蚀性小等优点逐渐引起了人们的关注。但由于固体酸和纤维素均不溶于水,两者之间存在严重传质限制,使得固体酸催化水解效率远低于均相液体酸^[1]。针对固体酸与纤维素之间的传质障碍问题,多篇文献^[2-5]指出,在固体催化剂上引入纤维素结合官能团,合成仿酶型固体催化剂,能提高固体酸的催化性能。Li等^[2]以氯甲基聚苯乙烯为载体,通过对氨基苯磺酸载体上部分取代的方式引入酸性位点($-\text{SO}_3\text{H}$),氯甲基($-\text{CH}_2\text{Cl}$)为结合官能团合成 $\text{CP-SO}_3\text{H}$ 。该催化剂在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、48 h 条件下水解微晶纤维素,葡萄糖收率为 93%。Yang等^[1]以交联苜蓿基氯微球为载体,采用发烟硫酸磺化引入磺酸根,氯甲基为结合官能团合成仿酶固体酸。该固体酸在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 水解球磨微晶纤维素 24 h,葡萄糖得率为 84.9%。Shen等^[5]通过碳化三氯蔗糖与对甲苯磺酸混合物合成具有纤维素催化位点($-\text{SO}_3\text{H}$)和结合位点($-\text{Cl}$)的催化剂。该催化剂在离子液体中 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 水解微晶纤维素,反应 1 h 总还原糖得率为 67.6%。以上文献均模仿纤维素酶水解过程中结合结构域提高纤维素不溶性底物的可及度从而获得高的水解效率机理,通过在固体酸上引入亲纤维素的 Cl 基改善水解纤维素的效率,取得了很好的效果,但是因为过程复杂或原料成本问题,离产业化还有些距离,所以本论文将在参考这些文献的基础上,以应用最广泛的工业固体酸催化剂 Amberlyst-15(A-15)为原料进行氯甲基化改性并评价其纤维素的水解效率。

A-15 是一种强酸性大孔型阳离子交换树脂,具有价廉易得、催化活性高、选择性高、可重复利用等优点^[6]。本研究通过 Blanc 氯甲基化反应制备氯甲基化 Amberlyst-15(A-15-Cl),重点考察多聚甲醛、无水四氯化锡、氯磺酸以及反应时间 4 种因素对 A-15-Cl 水解球磨微晶纤维素效果的影响;对其反应工艺参数进行系统优化,并与 A-15 水解效果进行对比,阐明氯甲基化改性提高纤维素水解效率的机理。

1 材料与方法

1.1 材料

Amberlyst-15,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;硝酸银(AgNO_3)、多聚甲醛($(\text{CHO})_n$),天津市大茂化学试剂厂;无水四氯化锡(SnCl_4),AR,

麦克林;氯磺酸(ClSO_3OH),山东西亚化学股份有限公司;微晶纤维素,天津市光复精细化工研究所。

1.2 氯甲基化固体酸 A-15-Cl 的制备

取 0.5 g A-15 与 20 mL 1,2-二氯乙烷($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$)于三口烧瓶中, $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下润胀 48 h。升温至 $55\text{ }^\circ\text{C}$,加入多聚甲醛、无水四氯化锡与氯磺酸,机械搅拌连续反应。

反应结束后取出固体酸用无水乙醇以及去离子水多次洗涤,直至上清液滴入 AgNO_3 溶液无白色沉淀生成。在真空干燥箱中烘干得 A-15-Cl。

1.3 微晶纤维素的水解

1.3.1 微晶纤维素的成分分析

取 0.3 g 球磨微晶纤维素于耐压瓶中,加入 3 mL 72% H_2SO_4 ,室温下搅拌 2 h,加入 84 mL 水,混合均匀后, $121\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 1 h。反应结束后,使用 SBA-40D 生物传感分析仪检测葡萄糖含量。

1.3.2 球磨微晶纤维素

使用低温星型球磨机球磨微晶纤维素 3 h,通过使纤维素分子间氢键断裂,来降低微晶纤维素的结晶度,提高纤维素的可及度^[7]。

1.3.3 水解微晶纤维素

取球磨微晶纤维素 0.05 g、固体酸 0.1 g 与 5 mL 水混合,置于 15 mL 水热合成反应釜中 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 12 h,结束后离心取液相检测葡萄糖含量。

1.3.4 葡萄糖的检测

用柠檬酸(颗粒)和氢氧化钠(颗粒)将水解液 pH 调至 6.5~7.0 后用 SBA-40D 生物传感分析仪检测葡萄糖质量浓度。

$$\text{葡萄糖得率} = (\rho V / m w) \times 100\%$$

式中: ρ 为测得液相葡萄糖质量浓度,mg/mL; V 为水解反应加入水的体积,mL; m 为微晶纤维素质量,mg; w 为原料中葡萄糖质量分数。

1.4 A-15 与 A-15-Cl 表征

A-15 与 A-15-Cl 采用 Spectrum One-B 型傅里叶变换红外光谱仪对样品进行官能团定性分析;使用 Q50 热重分析仪进行热稳定性分析;表面形貌及化学元素组成分析采用 JSM-7800F 场发射扫描电子显微镜和 X-Max50 能谱仪;比表面积、孔体积、孔径尺寸由 ASAP 2020 Plus HD88 比表面与孔隙度分析仪测试。

2 结果与讨论

2.1 A-15 的氯甲基化工艺的优化

2.1.1 $(\text{CHO})_n$ 用量的影响

由图 1 多聚甲醛用量对改性 A-15-Cl 水解微

晶纤维素葡萄糖得率的影响可以看出,随着多聚甲醛用量的增加,葡萄糖得率先增加后减小。当加入多聚甲醛的用量为 0.25~0.50 g 时,固体酸水解微晶纤维素的葡萄糖得率随多聚甲醛用量的增加而增加。这是因为随着多聚甲醛的加入,甲醛碳正离子浓度增加,氯甲基化程度增加,提高了固体酸和纤维素的吸附力和可及度,改善了纤维素的水解效率。当多聚甲醛用量进一步增加时,葡萄糖得率达到最高点后开始下降。这可能是因为在氯甲基化反应中,苯环上的氯甲基化反应与 Friedel-Crafts 交联副反应是一对竞争反应,当多聚甲醛用量过多时,氯甲基化反应会在短时间内完成,这也会大大增加 Friedel-Crafts 副反应程度,导致样品氯含量降低^[8]。因此,多聚甲醛最佳用量为 0.50 g。

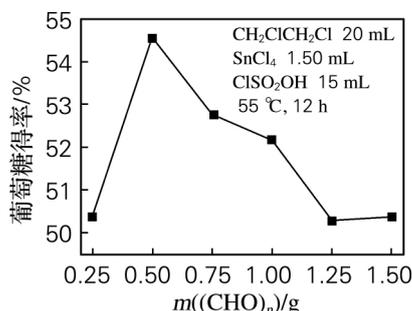


图 1 (CHO)_n 用量对葡萄糖得率的影响

Fig. 1 Effect of paraformaldehyde dosage on glucose yield

2.1.2 无水 SnCl₄ 用量的影响

由图 2 可知,随着无水 SnCl₄ 用量的增加,改性 A-15-Cl 水解微晶纤维素葡萄糖得率先增加后减小。当无水 SnCl₄ 用量在 0.50~0.75 mL 时,增大无水 SnCl₄ 的用量有利于反应体系中烷基碳正离子的生成速率,从而提高体系内烷基碳正离子的浓度,利于亲电取代反应的进行,氯甲基化反应速率加快,氯甲基化程度增加^[8],进而纤维素水解效率提高。无水 SnCl₄ 的用量为 0.75 mL 时,葡萄糖得率达到最大,为 58.77%。当无水 SnCl₄ 用量在 0.75~1.75 mL 时,会造成整个反应体系中烷基碳正离子的反应速率过快,短时间内存在大量高活性的氯甲基化 A-15,从而大大增加了亚甲基桥交联反应的发生,导致氯甲基被消耗,氯含量降低^[8],所以葡萄糖得率随无水 SnCl₄ 的增加而减小。根据图中纤维素水解糖得率的趋势选择 0.75 mL SnCl₄ 为最佳用量。

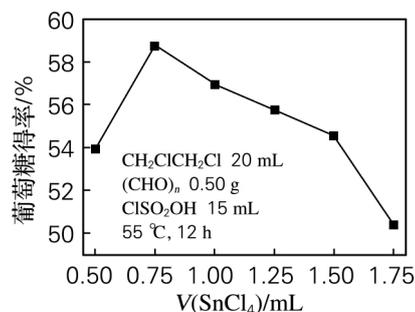


图 2 无水 SnCl₄ 用量对葡萄糖得率的影响

Fig. 2 Effect of anhydrous stannic tetrachloride dosage on glucose yield

2.1.3 ClSO₂OH 用量的影响

由图 3 可知,随着氯磺酸用量的增加,改性 A-15-Cl 水解微晶纤维素葡萄糖得率呈现逐渐增加的趋势。当 ClSO₂OH 用量在 5~20 mL 时, A-15-Cl 水解微晶纤维素葡萄糖得率由 55.17% 升至 61.17%。这是因为随着 ClSO₂OH 用量的增加,反应物分子之间的有效碰撞增加,使反应效率更高,随之氯甲基化程度增加。当 ClSO₂OH 用量从 20 mL 继续增加到 30 mL 时, A-15-Cl 水解微晶纤维素葡萄糖得率基本维持在 61% 左右不再增加。可能的原因是当 ClSO₂OH 用量足够多时,烷基正离子的数量对氯甲基化反应的影响逐渐变得不明显,所以产物的氯甲基化程度变化趋于稳定^[9];当 ClSO₂OH 用量在 20~30 mL 时, A-15 的氯甲基化程度增加,但是氯元素的吸附能力达到最大,此时葡萄糖的得率取决于 A-15-Cl 上磺酸根的量^[10]。综上所述,选择 ClSO₂OH 最佳用量为 20 mL。

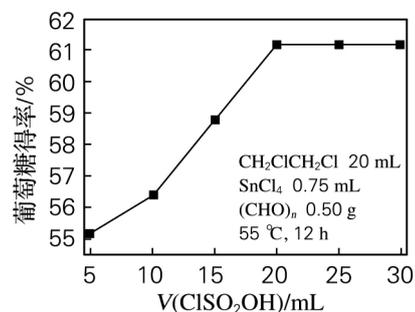


图 3 ClSO₂OH 用量对葡萄糖得率的影响

Fig. 3 Effect of chlorosulfonic acid dosage on glucose yield

2.1.4 反应时间的影响

由图 4 可知,反应 6~24 h, A-15-Cl 水解微晶纤维素葡萄糖得率逐渐提高,继续延长反应时间到 48 h 时, A-15-Cl 水解微晶纤维素葡萄糖得

率基本稳定在 62% 左右。这是因为, 反应 6~24 h, A-15 苯环上有足量的活性位点供氯甲基化反应, 所以氯甲基化程度增加, A-15-Cl 水解效率提高。超过 24 h, 有可能 A-15 氯甲基化反应达到平衡, A-15 氯甲基化程度不再增加, 也有可能是在 24 h 时氯元素的吸附能力达到最大, 继续增加氯甲基已不能提高纤维素的水解能力, 此时葡萄糖的得率取决于 A-15-Cl 上磺酸根的量^[10]。所以, 氯甲基化反应时间选择 24 h。

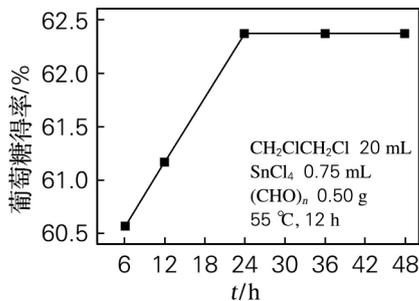


图 4 反应时间对葡萄糖得率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on glucose yield

2.2 A-15-Cl 水解微晶纤维素的再现性实验及与 A-15 的比较

为了验证优化工艺条件下制备 A-15-Cl 水解微晶纤维素的再现性, 在获得的最佳工艺 ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ 20 mL, $(\text{CHO})_n$ 0.50 g, SnCl_4 0.75 mL, 55 °C, 24 h) 条件下制备改性 A-15-Cl, 在 150 °C 条件下水解微晶纤维素 12 h, 与未改性 A-15 的水解微晶纤维素葡萄糖得率进行比较, 结果显示在优化条件下制备的改性 A-15-Cl 水解微晶纤维 (170 °C, 12 h, 固体酸 0.05 g, 球磨纤维素 0.1 g, H_2O 5 mL) 葡萄糖得率为 62.37%, 且具有很好的再现性。而未改性 A-15 水解微晶纤维素葡萄糖得率仅为 16.19%, 改性后的固体酸水解效率相比改性前提高了 3.85 倍。

2.3 A-15-Cl 提高微晶纤维素水解效率的机理

2.3.1 红外光谱分析

由图 5 A-15 FT-TR 谱图可知, 3 412.26 cm^{-1} 出现羟基伸缩振动特征峰, 这属于磺酸根 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 以及样品中存在水分子中的 O—H, 在 1 161.00 和 1 034.07 cm^{-1} 归属于 $-\text{SO}_3\text{H}$ 中 S—O 的对称和不对称伸缩振动^[11]。证明 A-15 存在 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的特征吸收峰。图 5 中改性的 A-15-Cl 相比 A-15 的最大区别是, 在 1 372.54 和 914.42 cm^{-1} 两处出现氯甲基 ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) 伸缩振动特征吸收峰, 证明了改性 A-15-Cl 中氯甲基的

成功引入。但是也有文献^[10,12]指出 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的特征吸收峰在 1 265 和 678 cm^{-1} , 这是因为 A-15 本身含有的苯环会与 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 上的 H 形成 $\sigma-\pi$ 超共轭, 且苯环上连有强吸电子基团 $-\text{SO}_3\text{H}$, 所以 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 周围电子云密度减小, 使得 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 特征吸收峰发生蓝移^[13]。根据 A-15 改性前后的 FT-TR 谱图分析, 可以充分说明 A-15-Cl 的苯环被引入 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 。而已有文献表明氯甲基可作为纤维素水解过程的结合结构域, 提高与纤维素表面的氢键结合和可及度^[14], 固体酸上的催化基团 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 破坏纤维素单体的连接键, 像纤维素酶水解过程一样改善了纤维素的水解效率, 成功实现了仿纤维素酶水解过程的设计。

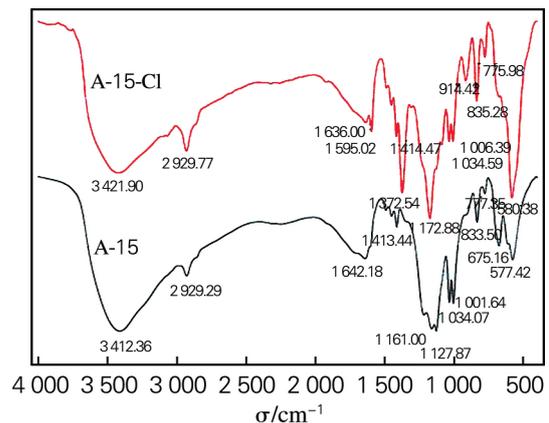


图 5 A-15 和 A-15-Cl 的 FT-TR 谱图

Fig. 5 FT-IR spectra of A-15 and A-15-Cl

2.3.2 热稳定性分析

由图 6 中固体酸的 TG 曲线和 DTG 曲线可知, 样品的质量损失主要分 3 个阶段。在第 1 阶段 (低于 200 °C), 质量损失主要来源于样品中结合水和自由水的蒸发^[15]。在第 2 阶段 (200~350 °C), 主要是聚苯乙烯链的解聚^[16]、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 以及 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的分解^[14]。在第 3 阶段 (400 °C 以上), 质量损失主要来自聚合物主链断裂成小分子, 二乙烯基苯发生降解^[16]。图 6(a) 图像表明, A-15-Cl 总质量损失 65.4% 略高于 A-15 总质量损失 64.57%, 这主要是因为 A-15-Cl 相对于 A-15 增加了氯甲基。但在其他降解温度和变化趋势方面基本没有变化, 说明 A-15 的氯甲基化没有改变其热稳定性。

2.3.3 扫描电镜图像

由图 7(b) 可以看出, A-15 是由颗粒聚集而成的球状树脂, 颗粒之间的缝隙形成了 A-15 的孔道。对比图 7(a) 和 (c) 发现, A-15-Cl 相对于 A-15 表面更加松散、孔数增加。观察图 7(b) 和 (d) 明显

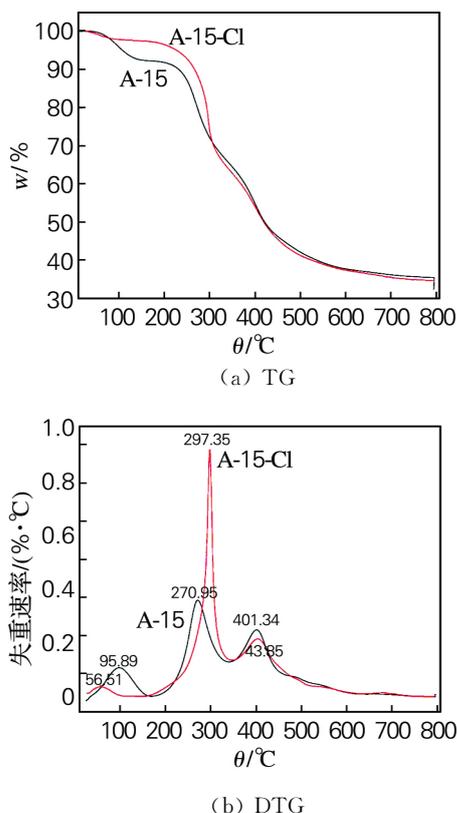


图 6 A-15 和 A-15-Cl 的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 6 TG and DTG curves of A-15 and A-15-Cl

发现 A-15-Cl 相对于 A-15 内部颗粒体积减小,颗粒间空隙数量增加。A-15-Cl 孔数增多的原因可能是氯甲基化反应中加入的氯磺酸具有腐蚀性,使其组成颗粒体积减小,进而增加了固体酸的孔隙数量,增大了反应物的比表面积。这也很好解释了改性 A-15-Cl 改善微晶纤维素葡萄糖水解效率的原因。

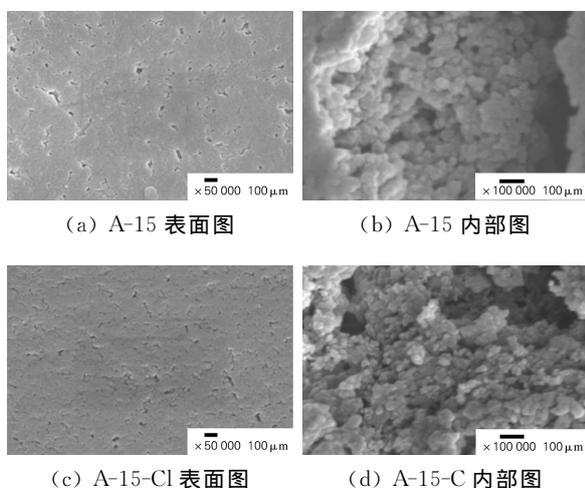


图 7 A-15 和 A-15-Cl 的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of A-15 and A-15-Cl

2.3.4 BET 及 EDS 元素分析

从表 1 中 EDS 检测 A-15 和 A-15-Cl 表面 S

和 Cl 含量的数据结果可以看出,改性前后表面的磺酸含量变化不大,但成功引入对纤维素具有亲和性的氯基,与前期红外光谱分析结果是一致的。另外从 BET 检测的数据可以看出, A-15-Cl 相较于 A-15 平均孔径减小 4.52 nm。主要是因为氯磺酸具有腐蚀性,使 A-15-Cl 的组成颗粒减小,随之大孔隙数减少,所以平均孔径减小。由表 1 可得 A-15-Cl 的比表面积为 65.60 m²/g,相比 A-15 比表面积 46.36 m²/g 提高了 41.51%,而且总孔隙体积也略有增加。这是因为 A-15-Cl 的组成颗粒体积减小,颗粒之间孔隙数量增多,比表面积增加,该结果与电镜分析的结果一致。A-15-Cl 水解球磨微晶纤维素的得率增加也得益于其介孔增加,使寡糖进入孔道进而增加有效面积,该理论在多篇文献中都得到证实^[7,17]。

表 1 A-15 和 A-15-Cl 的 BET 及 EDS 数据

Tab. 1 BET and EDS parameters of A-15 and A-15-Cl

样品	w(S)/%	w(Cl)/%	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V _T /(cm ³ ·g ⁻¹)	D/nm
A-15	21.93	0	46.36	0.33	28.63
A-15-Cl	19.11	9.96	65.60	0.40	24.11

由图 8 可见, A-15 和 A-15-Cl 的 N₂ 吸附-脱附等温线基本一致,符合 II 型等温线且出现 H₁ 型滞后环。II 型等温线说明样品存在分布均匀的管径圆筒孔状, H₁ 型滞后环说明样品中存在分布均匀的介孔和大孔^[17]。由两图孔径分布图可知, A-15-Cl 在孔径为 5.5 nm 处比 A-15 多出现一个峰,表明 A-15-Cl 相对于 A-15 孔径的增多。该结果与 SEM 图像一致,进一步证实氯甲基化反应提高了固体酸介孔含量。

3 结 论

以无水 SnCl₄ 为催化剂, (CHO)_n/ClSO₂OH 为氯甲基化试剂,对工业化固体酸 A-15 进行改性,得到最有利于微晶纤维素水解的氯甲基化条件:CH₂ClCH₂Cl 20 mL, (CHO)_n 0.50 g, 无水 SnCl₄ 0.75 mL, ClSO₂OH 20 mL, 温度 55 °C, 时间 24 h。此条件下制得 A-15-Cl 在 150 °C 下水解纤维素 12 h 葡萄糖得率达到 62.37%。FT-IR、TGA、BET 的表征结果说明,通过 A-15 氯甲基化反应,成功地实现了仿酶固体酸亲纤维素的结合结构域的引入,极大地改善了固体酸与纤维素的传质障碍,提高了纤维素的水解效率,为将来工业固体酸在纤维素水解上的应用提供了新的设计思路。

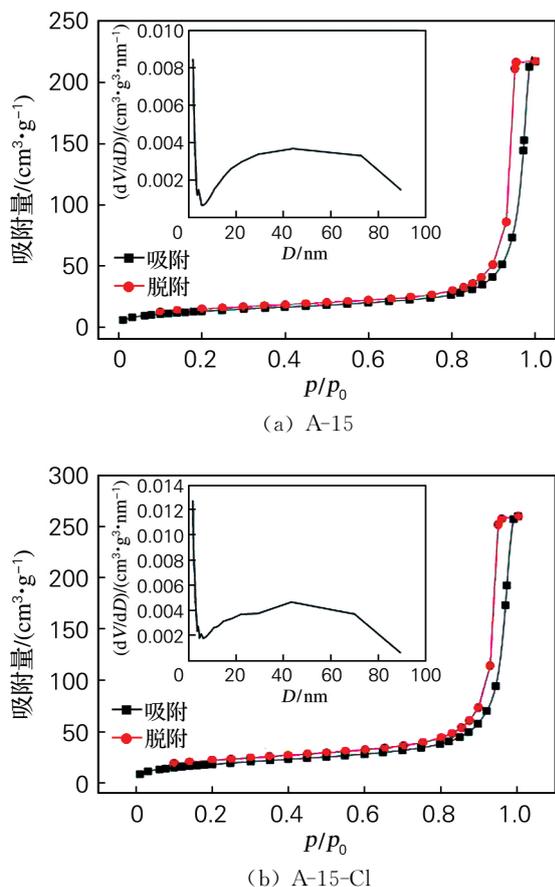


图 8 A-15 和 A-15-Cl 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

Fig. 8 N_2 adsorption-desorption isotherms and pore size distribution curves of A-15 and A-15-Cl

参考文献:

- [1] YANG Q, PAN X J. Synthesis and application of bi-functional porous polymers bearing chloride and sulfonic acid as cellulase-mimetic solid acids for cellulose hydrolysis[J]. *Bioenergy Research*, 2016, 9(2): 578-586.
- [2] LI S, PAN X J. Hydrolysis of cellulose by cellulase-mimetic solid catalyst[J]. *Energy and Environmental Science*, 2012, 5(5): 6889-6894.
- [3] PANG Q, WANG L Q, YANG H, et al. Cellulose-derived carbon bearing $-Cl$ and $-SO_3H$ groups as a highly selective catalyst for the hydrolysis of cellulose to glucose[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(78): 41212-41218.
- [4] SHEN F, SMITH R L Jr, LI L Y, et al. Eco-friendly method for efficient conversion of cellulose into levulinic acid in pure water with cellulase-mimetic solid acid catalyst[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2017, 5(3): 2421-2427.
- [5] SHEN F, GUO T M, BAI C X, et al. Hydrolysis of

cellulose with one-pot synthesized sulfonated carbonaceous solid acid[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 169: 244-247.

- [6] 刘汉虎. 离子交换树脂催化剂 Amberlyst-15 的性能及其应用[J]. *辽宁化工*, 1983, 4(4): 31-39.
- [7] 王永在, 孟凡朋, 杨赞中. 微晶纤维素机械力化学处理结构变化研究[J]. *材料导报*, 2016, 30(14): 76-79.
- [8] 夏菲, 李思林, 吴秦. 聚苯乙烯交联微球的氯甲基化方法研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(12): 100-102.
- [9] 贾宝珠, 王红华, 周光远, 等. 以 1,4-二氯甲氧基丁烷为氯甲基化试剂制备线型氯甲基化酚酞聚芳醚酮[J]. *应用化学*, 2011, 28(12): 1360-1363.
- [10] ZUO Y, ZHANG Y, FU Y. Catalytic conversion of cellulose into levulinic acid by a sulfonated chloromethyl polystyrene solid acid catalyst[J]. *Chem-CatChem*, 2014, 6(3): 753-757.
- [11] FAN G Z, LIAO C J, FANG T, et al. Amberlyst15 as a new and reusable catalyst for the conversion of cellulose into cellulose acetate[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 112: 203-209.
- [12] XIONG C H, ZHENG Y Q, FENG Y J, et al. Preparation of a novel chloromethylated polystyrene-2-amino-1,3,4-thiadiazole chelating resin and its adsorption properties and mechanism for separation and recovery of Pt(IV) from aqueous solutions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(15): 5379-5386.
- [13] 张凤, 蒋晓原, 洪俊杰, 等. $ZnCl_2$ 改性离子交换树脂的制备及其催化乙醇和乙酸酯化反应性能[J]. *催化学报*, 2010, 31(6): 666-670.
- [14] HU L, LI Z, WU Z, et al. Catalytic hydrolysis of microcrystalline and rice straw-derived cellulose over a chlorine-doped magnetic carbonaceous solid acid[J]. *Industrial Crops and Products*, 2016, 84: 408-417.
- [15] ZHANG Y L, PAN J M, GAN M Y, et al. Acid-chromic chloride functionalized natural clay-particles for enhanced conversion of one-pot cellulose to 5-hydroxymethyl-furfural in ionic liquids[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(23): 11664-11672.
- [16] CIOPEC M, DAVIDESCU C M, NEGREA A, et al. Synthesis, characterization, and adsorption behavior of aminophosphonic grafted on poly(styrene-co-divinyl-benzene) for divalent metal ions in aqueous solutions[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2013, 53(5): 1117-1124.
- [17] DR H K, KOMANOYA T, DR K H, et al. Water-tolerant mesoporous-carbon-supported ruthenium catalysts for the hydrolysis of cellulose to glucose[J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(4): 440-443.

(责任编辑: 彭彩红)