

# 一种新型硫掺杂碳基固体酸的制备及应用

马雪平,王翠,潘华杰,周子健,景帅旗,申曙光\*  
(太原理工大学化学化工学院,山西太原030024)

**摘要:**以纤维素和升华硫为原料进行共碳化得到硫碳材料,含有噻吩、亚砷、二硫化物等多种硫存在形式,将这种碳载体在双氧水-冰醋酸体系中氧化制备碳基固体酸催化剂。这种催化剂不仅含有磺酸基,还增加了砷基并保留了载体中原有的硫存在形式。将所制备的碳基固体酸催化剂用于纤维素水解反应,以还原糖的产率为考察指标评价其催化性能,并探究了碳基固体酸的最佳水解条件以及重复利用性。

**关键词:**硫;双氧水-冰醋酸;氧化;纤维素水解;碳基固体酸

**中图分类号:**TQ127.1;TQ353.6;TK6

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2020)S-0117-04

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.S.025

## Preparation of a novel sulfur-doped carbon-based solid acid and its application

MA Xue-ping, WANG Cui, PAN Hua-jie, ZHOU Zi-jian, JING Shuai-qi, SHEN Shu-guang\*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** Sulfur-doped carbon precursor are prepared by co-carbonization of cellulose and sulfur, which contain various forms of sulfur such as thiophene, sulfoxide, disulfide and so on. Then the precursor is oxidized under hydrogen peroxide-glacial acetic acid system to prepare carbon-based solid acid catalyst. This kind of catalyst contains sulfonic acid group, adds sulfone group and retains previous sulfur present form in the precursor. It is applied to catalyze the hydrolysis of cellulose, and its catalytic performance is evaluated by taking the yield of reducing sugar as index. Its optimal hydrolysis conditions and reusability are investigated.

**Key words:** sulfur; hydrogen peroxide-glacial acetic acid; oxidation; cellulose hydrolysis; carbon-based solid acid

化石燃料的大量使用带来能源危机和全球变暖等许多问题,严重威胁着人类的生存和经济发展。为了缓解环境和能源危机,人们持续关注可再生能源,其中纤维素是地球上最丰富的有机分子,通过水解可以将纤维素转化成生物燃料和生化产品等。由于传统的水解方法,如液体酸催化、酶催化、强极性介质液体催化等<sup>[1]</sup>,存在腐蚀设备、周期长、成本高等问题,限制了其应用。为了克服这些不足,人们采用在碳材料表面修饰酸性基团的碳基固体酸替代液体质子酸<sup>[2]</sup>应用于纤维素水解、酯化等反应中,并且碳基固体酸具有价格低廉、对反应容器腐蚀小、环境污染程度低、易于分离、可重复使用等优势<sup>[3]</sup>。

2004年,Hara等<sup>[4]</sup>将萘在浓硫酸(>96%)中加热(200~300℃),首次得到一种碳基固体酸。在碳基固体酸中引入磺酸基大多采用浓硫酸或发烟磺酸磺化的方法<sup>[3]</sup>,但是磺化会产生大量废酸,对环境造成危害、对设备产生腐蚀,在磺化过程中还可能产生对人体有害的气体。随着人们对磺酸功能化碳材

料认识的不断深入,发现一些磺酸功能化碳材料可以通过氧化的方法将材料中含有的硫形式转化成磺酸基。Li等<sup>[5]</sup>将SBA-15、KIT-6和3-巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)反应生成硫醇衍生物,然后用H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化得到丙基磺酸官能化的SBA-15和KIT-6。Li等<sup>[6]</sup>在乙酸/乙酸钠缓冲溶液中合成了孔壁上含有二硫键的介孔有机硅材料,经过简单的氧化方法将二硫键部分转化为磺酸官能团。一些学者在煤脱硫中也采用冰醋酸-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化的方法将煤中的一些有机硫形式转化成带有磺酸基的可溶性产物<sup>[7-8]</sup>。除此之外,一些文献报道了硫掺杂碳材料,其中含有多种硫存在形式,如硫醇、噻吩、二硫化物等<sup>[9-10]</sup>。

受以上这些文献的启发,首先采用升华硫与纤维素为原料通过热解得到含有多种含硫基团的载体,将载体在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-冰醋酸溶液体系中进行氧化,使得载体中的含硫基团转化成催化位点磺酸基。通过XPS、XRD、FT-IR等表征对含硫的碳基固体酸进行表征,并探究了催化剂的水解性能和稳定性。

收稿日期:2020-03-18;修回日期:2020-07-01

基金项目:国家自然科学基金(21576181)

作者简介:马雪平(1993-),女,硕士生,研究方向为能源化工,18834148170,mxp18834148170@163.com;申曙光(1969-),男,博士,教授,研究方向为能源化工,通讯联系人,shenshuguang@tyut.edu.cn。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

升华硫、微晶纤维素、 $H_2O_2$ 、冰醋酸均为分析纯;磷酸质量分数 $\geq 85.0\%$ 。

Labx XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪, 8400 型傅里叶变换红外光谱仪, 日本岛津; ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪; 强力电动搅拌机; 高压反应釜。

### 1.2 催化剂的制备方法

以纤维素和升华硫为原料, 采用部分碳化-氧化法制备碳基固体酸。将纤维素和升华硫按照质量比为 1:2 在氮气保护下碳化 6 h, 得到黑色固体为含硫碳载体 (SCP), 研磨成粉。按照相同的碳化方法制备了纯纤维素载体 (CCP); 将含 SCP 于  $30^\circ\text{C}$  下用  $H_2O_2$ -冰醋酸溶液按照固液比为  $m(\text{g}):V(\text{mL})=1:60$  氧化 4 h, 冷却至室温后过滤, 再经沸水洗涤至中性, 在一定温度下干燥, 即得到含硫碳基固体酸催化剂 (1:60-4 h- $\text{SO}_3\text{H}$ )。

### 1.3 碳基固体酸样品表征

采用 XRD 表征催化剂的微结构; 采用 FT-IR 表征催化剂表面的官能团; 采用 XPS 表征催化剂表面元素的化学结合状态。

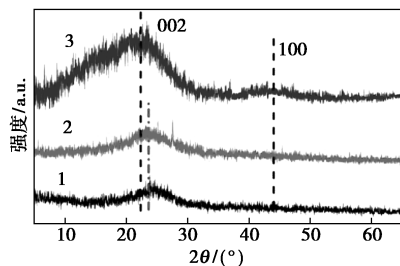
### 1.4 性能测试

准确称取一定量的含硫碳基固体酸和经过预处理的纤维素置于高压反应釜中, 再加 10 mL 蒸馏水, 在磁力搅拌下, 于一定的水解温度和时间进行水解, 得到纤维素水解液。总还原糖得率采用 3,5-二硝基水杨酸 (DNS) 法进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 载体和催化剂的 XRD 分析

采用 XRD 对载体和催化剂进行了表征, 如图 1 所示。 $2\theta$  在  $24.5^\circ$  的峰是碳面的衍射峰, 为无定形



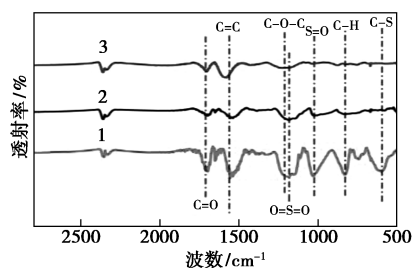
1—SCP; 2—1:60-4 h- $\text{SO}_3\text{H}$ ; 3—CCP

图 1 载体和催化剂的 X 射线衍射图

碳结构, 说明无论是载体还是催化剂都是一种无定形的碳材料。与 CCP 相比较, 掺硫的载体和催化剂的 002 峰向高角度偏移, 100 峰更加弥散, 这可能是硫的掺杂对于其结构产生了一定的影响。

### 2.2 载体和催化剂的 FT-IR 分析

采用 FT-IR 对载体与催化剂进行了表征, 见图 2。CCP 在  $1700$ 、 $1600$ 、 $1220$  和  $869\text{ cm}^{-1}$  处出现了归属于  $\text{C}=\text{O}$ 、芳香  $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  和芳香  $\text{C}-\text{H}$  的伸缩振动峰。SCP 在  $1030\text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{S}=\text{O}$  的吸收峰<sup>[11]</sup>, 并且在  $1090\sim 1260\text{ cm}^{-1}$  处存在一个较大的峰, 可能载体中存在亚砷, 但是否含有砷基需要进一步确证。与 CCP 相比较, SCP 上出现了含硫官能团的吸收峰, 说明硫已经以官能团的形式存在于载体上。对比 SCP 和催化剂, 后者在  $1160$  和  $620\text{ cm}^{-1}$  处分别出现了明显的  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  反对称伸缩振动峰<sup>[12]</sup> 和  $\text{C}-\text{S}$  吸收振动峰, 说明经过氧化后催化剂中有磺酸基生成。

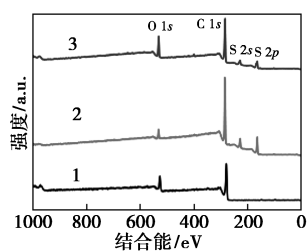
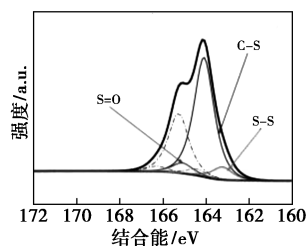


1—1:60-4 h- $\text{SO}_3\text{H}$ ; 2—SCP; 3—CCP

图 2 载体与催化剂的 FT-IR 谱图

### 2.3 载体和催化剂的 XPS 分析

采用 XPS 对载体与催化剂进行了表征, 如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出, 在纤维素与硫共碳化的过程中, 硫已经成功地掺杂到碳载体中。从图 3(b) 可以看到, 在载体中只有 3 种形式的硫存在, 分别是  $(163.0\pm 0.2)\text{ eV}$  处的二硫醚 ( $\text{S}-\text{S}$ )、 $(164.2\pm 0.2)\text{ eV}$  处的噻吩 ( $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ ) 和  $(165.1\pm 0.2)\text{ eV}$  处的亚砷 ( $\text{S}=\text{O}$ ) 基团, 从而证明了载体中不存在砷基, 但是存在噻吩、亚砷以及二硫化物。而经过氧化后, 图 3(c) 显示在  $(167.2\pm 0.2)$  和  $168.0\text{ eV}$  处分别出现了两种不同氧化形态的硫, 即砷基和磺酸基。经过氧化后催化剂中噻吩减少, 而  $\text{S}-\text{S}$ 、 $\text{S}=\text{O}$ 、 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  和磺酸基都有了明显的增加。这可能是因为在  $H_2O_2$ -冰醋酸的氧化体系中, 噻吩可以被氧化成亚砷和砷基, 随着氧化的深入生成  $\text{SO}_4^{2-}$  或磺酸类化合物<sup>[13]</sup>。采用返滴定方法<sup>[14]</sup> 对催化剂中的磺酸基进行测定, 结果证明催化剂的磺酸密度为  $1.04\text{ mmol/g}$ 。

1—CCP;2—SCP;3—1:60-4 h-SO<sub>3</sub>H(a) CCP,SCP 和 1:60-4 h-SO<sub>3</sub>H 的 XPS 全扫描图

(b) SCP 的 S 2p 窄扫描图

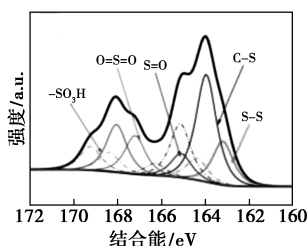
(c) 1:60-4 h-SO<sub>3</sub>H 的 S 2p 窄扫描图

图3 载体与催化剂的 XPS 谱图

## 2.4 硫掺杂碳基固体酸催化剂的性能

### 2.4.1 水解时间对纤维素水解性能的影响

由图4可知,还原糖产率随着水解时间的增加呈现先增加后减小的趋势。纤维素在催化剂的催化作用下向还原糖转化并产生少量的副产品,在短时间内,由于反应时间的限制,纤维素在催化剂的作用下尽可能地水解转化成还原糖。在水解时间为4 h时,纤维素充分反应,其水解产率最高,达75.06%。但随着反应时间的延长,反应体系有足够的时间使得催化剂进一步分解还原糖,即还原糖的分解反应占主导地位,从而导致还原糖产率的持续下降,并且使得溶液中的副产物增加。

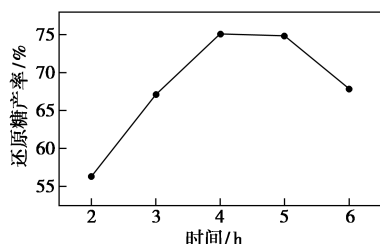


图4 水解时间对纤维素水解性能的影响

### 2.4.2 水解温度对纤维素水解性能的影响

由图5可知,随着水解温度的增加纤维素的水解产率也是先增加后急剧地下降,说明水解温度对于还原糖的产率有着极大的影响。在合适的温度范围内,温度的升高可以提高纤维素的水解速率进而使还原糖得率增加。当温度达到160℃时,纤维素的水解速率达到最大,即还原糖产率最大,为75.06%。而随着水解温度继续升高,还原糖的分解逐渐占据主导地位,使还原糖产率快速降低。

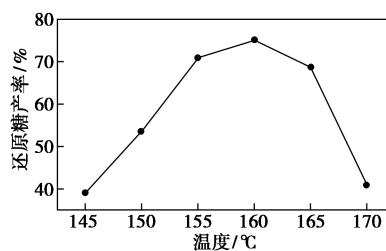


图5 水解温度对纤维素水解性能的影响

### 2.4.3 催化剂用量对纤维素水解性能的影响

由图6可知,随着催化剂用量的增加还原糖得率也呈现先逐渐增加后减小的趋势。当催化剂用量小于0.20 g时,水解溶液体系中还原糖的产率呈现上升的趋势,说明反应体系中催化剂用量少时催化剂不能提供足够的活性位点,随着催化剂用量的增加还原糖的得率增加。当催化剂用量为0.20 g时,该溶液体系中还原糖的产率达到最大值75.06%,说明反应体系中催化剂提供了足够的催化活性位点。当催化剂用量继续增加时,溶液中多余的催化剂会促进还原糖分解成小分子衍生物,如5-羟基甲基糠醛(5-HMF)和甲酸<sup>[15]</sup>;另一方面,催化剂中含有亚砷基团可以将糖类物质脱水转化成5-HMF<sup>[16]</sup>。

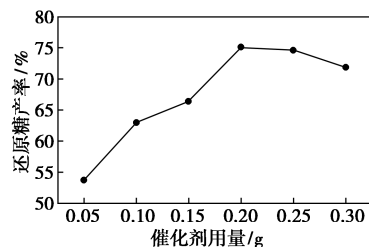


图6 催化剂用量对纤维素水解性能的影响

### 2.4.4 1:60-4 h-SO<sub>3</sub>H 与其他催化剂的性能比较

通过氧化方法制备的碳基固体酸催化剂与文献中磺化法制备的固体酸催化剂的性能对比如表1所示。从表1可知,氧化法制备的固体酸磺酸基密度较低,水解条件温和,水解效果较好,水解率可以达到75.06%。由XPS可知,催化剂具有多种含硫基

团,如噻吩、亚砷、砷等,可能这些含硫基团在催化过程中起到了一定的作用。亚砷含有孤电子对可能与纤维素中的羟基形成一种作用力,增大了催化剂与纤维素的可及性;另外噻吩是一种五元杂环化合物,具有较高的电子云密度,所以推测噻吩形成的  $\pi$ -电子云可以与纤维素中的 CH 形成非极性相互作用<sup>[21]</sup>,这也会增加催化剂的可及性。在这两种含硫基团的作用下,磺酸基可以更加有效地切断  $\beta$ -1,4 糖苷键将纤维素进行水解,进而使得氧化法制备的催化剂水解性能更好。

表 1 1:60-4 h-SO<sub>3</sub>H 与其他催化剂的性能比较

样品	水解温度/°C	水解时间/h	-SO <sub>3</sub> H/(mmol·g <sup>-1</sup> )	产率/%	文献
LDMC-SO <sub>3</sub> H	180	7	1.82	42.50	[17]
MPCSA-80	150	6	1.14	58.30	[18]
MCC-SO <sub>3</sub> H	180	6	1.25	68.71	[19]
生物质磺酸	150	12	1.46	30.60	[20]
1:60-4 h-SO <sub>3</sub> H	160	4	1.04	75.06	本工作

#### 2.4.5 催化剂的重复使用性

对催化剂的稳定性能进行了研究。以 1:60-4 h-SO<sub>3</sub>H 催化剂为例,在 160°C 的条件下反应 4 h,重复 4 次,结果见表 2。由表 2 可以看出,第一次和第二次使用相比较,还原糖的产率降低了将近 30%。说明经过水解后,催化剂的结构遭到了较大的破坏,使得催化剂中一些含有磺酸基的侧链或片层脱落。而后随着循环次数的增加,水解体系中还原糖的产率基本不变,说明经过一次使用后催化剂的结构基本稳定,磺酸基的密度也不会有太大变化。

表 2 催化剂重复利用性

重复次数	1	2	3	4
还原糖得率/%	75.06	48.74	48.56	48.15

### 3 结论

(1)以纤维素和升华硫为原料,采用一种新颖的方法制备了含有多种含硫基团的新型碳基固体酸催化剂,其中通过新方法所得到的磺酸基密度可达到 1.04 mmol/g。

(2)在优化的实验条件下,碳基固体酸催化剂适宜的水解条件为温度 160°C、水解时间 4 h、催化剂用量 0.2 g,此时还原糖产率为 75.06%。

(3)催化剂具有多种含硫基团,如噻吩、亚砷、砷等,其中噻吩和亚砷可以与纤维素上的羟基产生一定的作用,增加催化剂与反应底物的可及性,促进了纤维素的水解。

### 参考文献

- [1] Li H X, Zhang X, Wang Q, *et al.* Preparation of the recycled and regenerated mesocarbon microbeads-based solid acid and its catalytic behaviors for hydrolysis of cellulose [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 270: 166-171.
- [2] 李芳,姚洁,杨芳,等.花生壳碳基固体酸的制备及催化性能评价[J].*实验室科学*,2017,20(1):21-24.
- [3] 刘婉玉,元伟,周劲松,等.生物质碳基固体酸催化剂在纤维素水解中的研究进展[J].*林产化学与工业*,2015,35(1):138-144.
- [4] Hara M, Yoshida T, Takagaki A, *et al.* A carbon material as a strong protonic acid [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(22): 2955-2958.
- [5] Li R, Song H, Chen J. Propylsulfonic acid functionalized SBA-15 mesoporous silica as efficient catalysts for the acetalization of glycerol [J]. *Catalysts*, 2018, 8(8): 297-313.
- [6] Li C, Liu J, Zhang L, *et al.* Mesoporous organosilicas containing disulfide moiety: Synthesis and generation of sulfonic acid functionality through chemical transformation in the pore wall [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 113(1-3): 333-342.
- [7] 魏蕊娣,任立伟,高玉红,等.微波脱除煤中硫的实验研究[J].*煤炭技术*,2018,37(2):329-330.
- [8] 李梅,金权,孙功成,等.微波辅助脱除煤中有机硫的机理研究[J].*燃料化学学报*,2019,47(10):1153-1162.
- [9] Zheng M, Zhang H, Xiao Y, *et al.* Large-scale synthesis and enhanced hydrogen storage of monodispersed sulfur-doped carbon microspheres by hydro-sulfur-thermal carbonization of starch [J]. *Materials Letters*, 2013, 109: 279-282.
- [10] Guo Y, Zeng Z, Liu Y, *et al.* One-pot synthesis of sulfur doped activated carbon as a superior metal-free catalyst for the adsorption and catalytic oxidation of aqueous organics [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(9): 4055-4067.
- [11] 杨彦成,陶秀祥,许宁,等.煤中含硫基团 FT-IR 表征的可行性分析[J].*中国科技论文*,2015,10(18):2110-2116.
- [12] 王勋,曾丹林,丁泉,等.磁性碳基固体酸微球催化剂的制备及其催化性能研究[J].*化工新型材料*,2019,46(12):201-204.
- [13] 陈兰菊,赵地顺,郭绍辉.改性氧化铝负载氧化物催化氧化噻吩的脱硫研究[J].*化学学报*,2007,65(16):1718-1722.
- [14] 申曙光,李焕梅,王涛,等.煤化程度对煤基固体酸结构及其水解纤维素性能的影响[J].*燃料化学学报*,2013,41(12):1466-1472.
- [15] Shen F, Guo T, Bai C, *et al.* Hydrolysis of cellulose with one-pot synthesized sulfonated carbonaceous solid acid [J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 169: 244-247.
- [16] Amarasekara A S, Williams L T D, Ebened C C. Mechanism of the dehydration of D-fructose to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide at 150 °C: An NMR study [J]. *Carbohydrate Research*, 2008, 343(18): 3021-3024.
- [17] Wang S, Zhang L, Sima G, *et al.* Efficient hydrolysis of bagasse cellulose to glucose by mesoporous carbon solid acid derived from industrial lignin [J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 736. DOI: 10.1016/j.cplett.2019.136808.
- [18] Yuan S, Li T, Wang Y, *et al.* Double-adsorption functional carbon based solid acids derived from copolymerization of PVC and PE for cellulose hydrolysis [J]. *Fuel*, 2019, 237: 895-902.
- [19] 杨晓敏,王金泉.磺化碳基固体酸催化剂的制备及其催化性能的研究[J].*现代化工*,2011,31(10):34-37.
- [20] 蔡新兴,汪祝胜,李瑛,等.生物质磺酸的制备及其催化水解纤维素性能[J].*化工学报*,2015,66(8):3106-3112.
- [21] 李闯,熊雨婷,卿光焱,等.糖-蛋白质之间 CH- $\pi$  作用研究进展[J].*生物化学与生物物理进展*,2016,43(2):115-127. ■