

基于 H_2O_2 原位生成的光芬顿体系 降解罗丹明 B 的研究

张 硕, 方浩航, 曹旺伟, 蔡以艳, 贺 媚, 程芳超*

(广西大学资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004)

摘要:为解决光芬顿体系需外部提供 H_2O_2 的问题,利用光催化蒽醌法制备 H_2O_2 并构建原位生成 H_2O_2 的光芬顿体系。通过优化实验条件提高 H_2O_2 产率,并通过降解罗丹明 B 验证该体系的光芬顿性能。结果表明,当二异丁基甲醇与 2-乙基蒽醌质量比为 80:1 时, H_2O_2 的产率最高,可达 13.08 mmol/L;在此条件下,将该反应与光芬顿结合,并将原位产生的 H_2O_2 用于降解罗丹明 B, 10 mg/L 罗丹明 B 的降解效率达到 95.59%。因此,实验构建的体系具备良好的催化降解性能。

关键词:光催化;蒽醌;过氧化氢原位生成;光芬顿;污染物降解

中图分类号:X5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)11-0128-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.025

In-situ H_2O_2 generation based photo-Fenton system for degradation of Rhodamine B

ZHANG Shuo, FANG Hao-hang, CAO Wang-wei, CAI Yi-yan, HE Mei, CHENG Fang-chao*

(School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract:To solve the problem that the photo-Fenton system needs external supply of H_2O_2 , a photocatalytic anthraquinone method is used to prepare H_2O_2 and construct a photo-Fenton system that generates H_2O_2 in situ. The yield of H_2O_2 is improved through optimizing experimental conditions, and the photo-Fenton performance of the system is verified by degrading Rhodamine B. The results show that the yield of H_2O_2 reaches the highest, being 13.08 mmol·h⁻¹ when the mass ratio of di-isobutyl methanol to 2-ethylanthraquinone is 80:1. Under these conditions, this reaction is combined with photo-Fenton, and the in-situ generated H_2O_2 is used to degrade Rhodamine B. The degradation efficiency of 10 mg·L⁻¹ Rhodamine B reaches 95.59%. It is identified that the system constructed in the experiment has good catalytic degradation performance.

Key words: photocatalysis; anthraquinone; in-situ H_2O_2 generation; photo-Fenton; pollutants degradation

工业废水中含有大量难以降解的有机物,同时还具有毒性,是处理水污染问题的主要困难之一^[1]。目前,处理有机污染物的主要方法分为物理法、生物法和化学法等。物理法只是简单地将污染物从水相转移到其他介质中,并未根除;生物法处理时间较长且环境条件要求苛刻;而化学法因其氧化速度快、处理污染物效率高的优点而被广泛应用。Chen 等^[2]通过工艺优化、条件探索制备出比表面积为 14.4 m²/g 的 FeOCl 催化剂,在光芬顿体系中可实现 45 min 内对 10 mg/L 的罗丹明 B 废水的全部降解。其中作为高级氧化法的芬顿技术效率高、速度快、可以完全降解有机污染物,是目前处理有机废水最有效的处理方法^[3-7]。Wu 等^[8]通过共沉淀法制备了 ZnFe₂O₄ 晶体,研究了 ZnFe₂O₄ 芬顿体系对苯丙三唑的催化性能,该体系处理 180 min 后污染

物的降解率达到 91.2%。

传统芬顿反应体系与其他传统水污染处理方法相较,其拥有许多优势,但该反应属于均相芬顿反应,仍存在 pH 范围小、易产生铁泥[Fe(OH)₃]、对过氧化氢(H_2O_2)利用率低等缺点^[9-10]。为此,非均相芬顿体系应运而生。Zhang 等^[11]制备了纯立方的 β -Fe₂O₃ 晶体,在可见光和 H_2O_2 条件下可高效降解苯酚等多种有机物。绿色可再生能源太阳能作为能量供给的光芬顿技术受到广泛关注。光辐射的引入可以促进 H_2O_2 的分解,提高 H_2O_2 的利用率,增加·OH 的产生,增强光芬顿性能,同时提供能量来加速 Fe³⁺ 转化为 Fe²⁺,减少铁泥的产生^[12]。

过氧化氢作为芬顿体系中必不可少的部分,是决定反应效率的关键因素,但因其在生产、运输和贮存过程中存在易发生火灾和爆炸的隐患而备受关

收稿日期:2022-12-27;修回日期:2023-09-18

基金项目:广西自然科学基金面上项目(2020GXNSFAA297028)

作者简介:张硕(1998-),女,硕士生,研究方向为生物质纳米功能材料处理污水,2015391091@st.gxu.edu.cn;程芳超(1985-),男,博士,副教授,研究方向为生物质纳米功能材料研究,通讯联系人,E-mail:fangcarol@126.com。

注^[13]。因此,在光芬顿体系中H₂O₂的自产自足仍需要深入研究。H₂O₂的主要生产方法有氢氧直接合成法、电解法、氧阴极还原法、蒽醌法和光催化法等^[14]。其中蒽醌法可以实现H₂O₂的量产,但装置复杂、安全性低;光催化法成本低、操作安全、无环境污染,但产率较低^[15-16]。

综上所述,笔者提出将光催化法与蒽醌法结合生产H₂O₂的策略,构建原位生成H₂O₂的光芬顿体系来降解有机污染物。以2-乙基蒽醌(EAQ)为原料,通过光催化EAQ法来生产H₂O₂。探索溶剂种类、EAQ的添加量和光照强度对H₂O₂产量的影响;以溶剂热法制备铁酸锌(ZnFe₂O₄)晶体作为光芬顿反应体系的催化剂,通过光芬顿反应降解罗丹明B,验证原位生成H₂O₂的光芬顿反应性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

罗丹明B、2-乙基蒽醌、磷酸三辛酯、二异丁基甲醇和硫代硫酸钠标准溶液(0.10 mol/L),上海麦克林生化科技有限公司生产;硝酸锌[Zn(NO₃)₂·6H₂O]和硝酸铁[Fe(NO₃)₃·9H₂O],天津市大茂化学试剂厂生产。

电子天平(BSM-220.4),赛多利斯生产;氙灯光源系统(PLS-SXF300D),北京泊菲莱科技有限公司生产;自动电位滴定仪(ZD-2A),上海恒磁电子科技有限公司生产;气体管式炉(GSL-1500X),合肥科晶材料技术有限公司生产;紫外-可见分光光度计(UV-1800PC),上海美析仪器有限公司生产。

1.2 光催化EAQ制备H₂O₂

溶剂、2-乙基蒽醌质量和光照强度等不同实验条件下光催化EAQ制备H₂O₂的产率的实验参数如表1所示。取10 mL有机溶剂溶解一定量EAQ,将上述溶液加入80 mL的蒸馏水中,出现分层且溶解有EAQ的有机溶液在上层。向工作液中以0.1 L/min的速率通入空气,并以500 r/min的速度搅拌,使得空气与工作液充分混合。用氙灯光源系统模拟太阳光来照射工作液,照射时间为6 h。用硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃)碘量法测定H₂O₂的浓度。

1.3 ZnFe₂O₄催化剂的制备

称取0.75 mmol Zn(NO₃)₂·6H₂O和1.50 mmol Fe(NO₃)₃·9H₂O,加入50 mL异丙醇和10 mL丙三醇后磁力搅拌25 min。将上述溶液转移至聚四氟乙烯反应釜中,180℃下反应6 h。将沉淀物用无水乙

表1 不同实验条件下H₂O₂产量的实验参数表

编号	溶剂	蒽醌质量/g	光照强度(太阳光强)
1	水	0.05	1倍
2	无水乙醇	0.05	1倍
3	磷酸三辛酯	0.05	1倍
4	二异丁基甲醇	0.05	1倍
5	二异丁基甲醇	0.10	1倍
6	二异丁基甲醇	0.15	1倍
7	二异丁基甲醇	0.20	1倍
8	二异丁基甲醇	0.30	1倍
9	二异丁基甲醇	0.10	2倍
10	二异丁基甲醇	0.10	3倍
11	二异丁基甲醇	0.10	黑暗

醇清洗4次并干燥。将干燥好的沉淀物在350℃下焙烧2 h,得到ZnFe₂O₄催化剂。

1.4 表征方法

利美国赛默飞世尔生产的Nicolet iS 50型傅里叶变换红外光谱仪分析EAQ和ZnFe₂O₄的化学结构组成,波数范围为400~4 000 cm⁻¹;利用蔡司公司生产的Sigma300型扫描电子显微镜在15 kV的加速电压下表征ZnFe₂O₄粉末的微观形貌;利用日本理学公司生产的Rigaku D/MAX 2500V型的X射线衍射仪连续扫描测定ZnFe₂O₄的晶相结构,Cu-Kα射线,波长为λ=0.154 064 nm,管电压为40 kV,管电流为40 mA,扫描步长0.02°,扫描步速5°/min,扫描范围2θ为10~70°。

1.5 光芬顿性能的测试

在1倍光强下,以罗丹明B(RhB)为目标污染物,ZnFe₂O₄为催化剂进行光芬顿降解。10 mL二异丁基甲醇溶解0.10 g蒽醌,在1倍光强下反应6 h后,分离上层有机溶液,加入ZnFe₂O₄催化剂和RhB进行光芬顿反应。通过紫外分光光度计测定吸光度(波长λ=554 nm)来检测RhB的降解率。污染物的降解率的计算式为:

$$\eta = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

其中,C₀和C_t分别表示溶液的初始浓度和t时刻溶液的浓度。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

通过扫描电镜(SEM)对ZnFe₂O₄晶体的表面微观形貌进行分析,结果如图1(a)、图1(b)所示。从

图 1(a)、图 1(b)中可以看出, ZnFe_2O_4 呈微米级的小球形状, 球状形态大小不一, 但差别不大, 直径分布在 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 左右, 且球形结构的表面十分光滑。

2-乙基蒽醌和 ZnFe_2O_4 的 FT-IR 光谱如图 1(c)所示。从图 1(c)中可以看出, $3\ 342\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 ZnFe_2O_4 中吸附水的—OH 的伸缩振动。 $582\ \text{cm}^{-1}$ 和 $425\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为晶体中 Fe—O 键和 Zn—O 键的振动, 符合 ZnFe_2O_4 的键位构成^[17]。2-乙基蒽醌的红外光谱图中, 位于 $3\ 451\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是羰基(C=O)上的氧与乙基(—CH₂—CH₃)上的氢通过缔合而形成的 O—H 的伸缩振动; $2\ 962\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 C—H 的伸缩振动; 苯环骨架上 C—C 键伸缩振动的吸收峰出现在 $1\ 593\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 453\ \text{cm}^{-1}$ 处; 在 $852\ \text{cm}^{-1}$ 处发现了苯环上 C—H 的弯曲振动峰^[18]。所测样品的红外光谱谱图与 2-乙基蒽醌的标准谱图一致, 由此可推测所测试的样品为 2-乙基蒽醌。

ZnFe_2O_4 催化剂的 X 射线衍射 (XRD) 图如图 1(d)所示, 同时将该衍射图与标准图谱中 ZnFe_2O_4 图谱 [JCPDS; 22-1012] 对比。由图 1(d)中可以看出, 该催化剂在 2θ 为 18.2° 、 29.9° 、 35.2° 、 42.8° 、 53.1° 、 56.6° 和 62.2° 处有 7 个尖锐的衍射峰, 与标准图谱中的 (111)、(220)、(311)、(400)、(422)、(511) 和 (440) 晶面对应, 表明成功合成了具有良好结晶度的 ZnFe_2O_4 晶体^[19-20]。

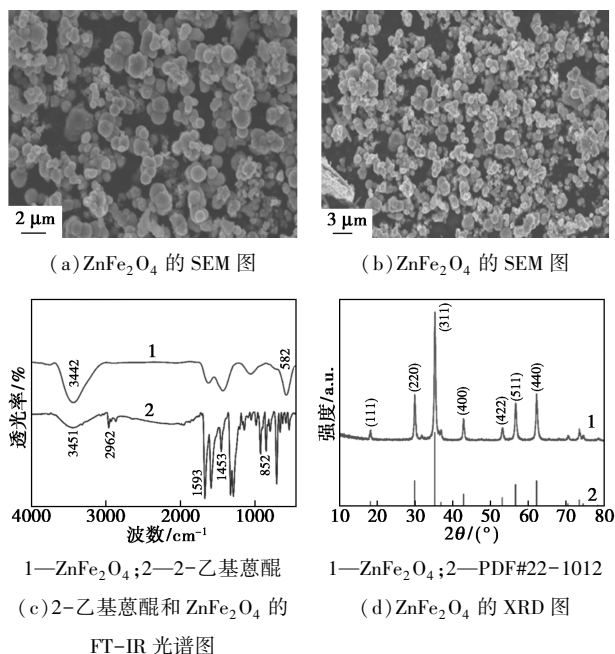
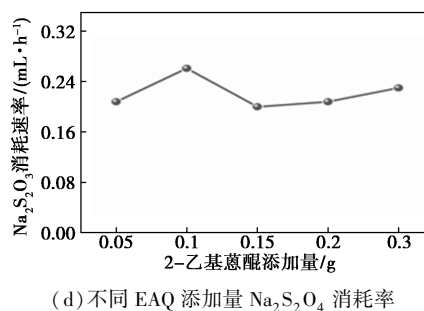
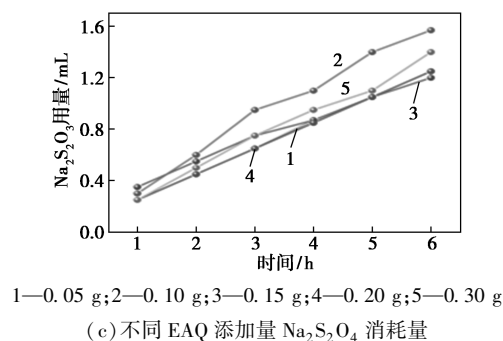
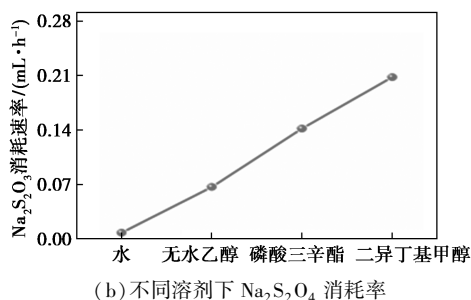
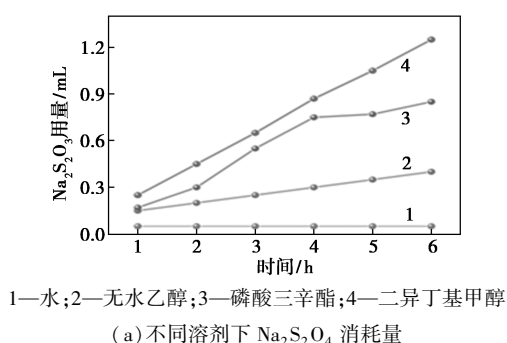


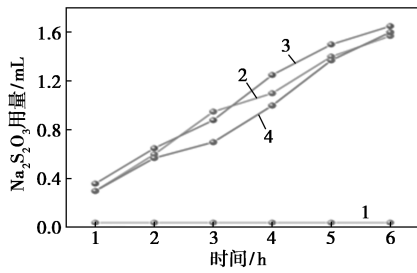
图 1 ZnFe_2O_4 及 2-乙基蒽醌的表征结果

2.2 光催化蒽醌制备 H_2O_2 的探究

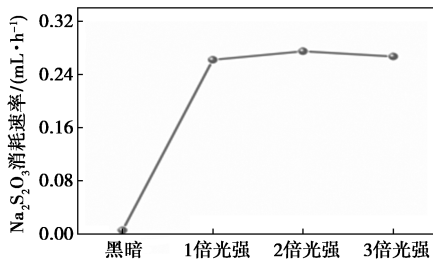
通过探索不同的有机溶剂、EAQ 添加量和光照

强度下的 H_2O_2 产率, 考察其对光催化 EAQ 性能的影响, 结果如图 2 所示。从图 2(a)、图 2(b)中可以看出, 在反应过程中, 每隔 1 h 取下层溶液 1 mL, 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 碘量法检测 H_2O_2 浓度变化, 当溶剂为二异丁基甲醇时 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 消耗量最多, 达到 1.25 mL, 平均消耗速率为 $0.2\ \text{mL/h}$ 。从图 2(c)、图 2(d)中可以看出, 随着蒽醌添加质量的增加, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 消耗量呈先升高后降低的趋势, 蒽醌添加质量为 $0.10\ \text{g}$ 时 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 消耗量最高, 为 1.57 mL, 平均消耗速率为 $0.26\ \text{mL/h}$ 。从图 2(e)、图 2(f)中可以看出, 随着光强的增大, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 消耗量逐渐增加, 但差别较小。





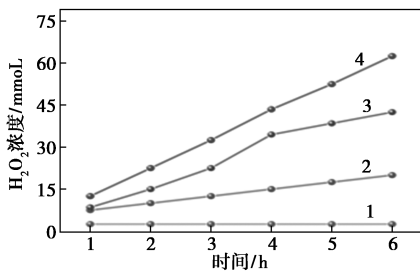
1—黑暗;2—1倍光强;3—2倍光强;4—3倍光强
(e)不同光照强度 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 消耗量



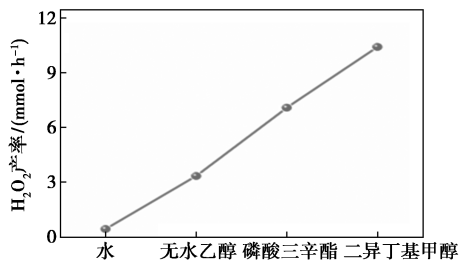
(f)不同光照强度 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 消耗速率

图2 有机溶剂、EAQ质量和光照强度下对光催化EAQ性能的影响

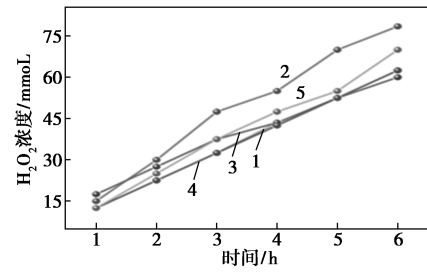
不同实验条件下 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 消耗量及其对应条件下 H_2O_2 的产量如图3所示。不同有机溶剂条件下产生的 H_2O_2 的量如图3(a)、图3(b)所示。从图3(a)、图3(b)中可以看出,不同溶剂的光催化产 H_2O_2 效率为:二异丁基甲醇>磷酸三辛酯>无水乙醇>水;对应6 h后的 H_2O_2 浓度分别为:62.5、42.5、20 mM和2.5 mM。这是因为EAQ在不同有机溶剂中的溶解度不同,而其在二异丁基甲醇中有较大溶



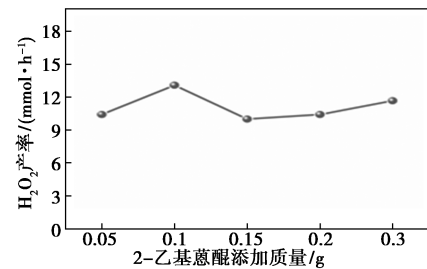
1—水;2—无水乙醇;3—磷酸三辛酯;4—二异丁基甲醇
(a)不同溶剂下产生的 H_2O_2 浓度



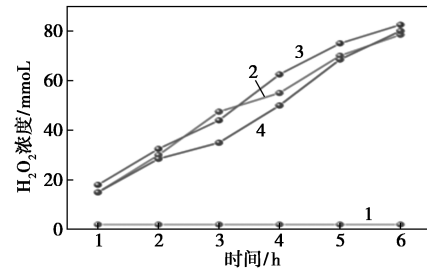
(b)不同溶剂下 H_2O_2 产生速率



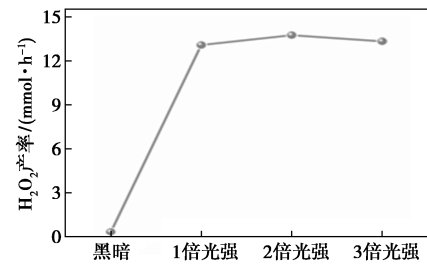
1—0.05 g;2—0.10 g;3—0.15 g;4—0.20 g;5—0.30 g
(c)不同EAQ添加质量产生的 H_2O_2 浓度



(d)不同EAQ添加量 H_2O_2 产生速率



1—黑暗;2—1倍光强;3—2倍光强;4—3倍光强
(e)不同光照强度产生的 H_2O_2 浓度



(f)不同光照强度 H_2O_2 产生速率

图3 有机溶剂、EAQ添加量和光照强度对 H_2O_2 产率的影响

解度,可以达到更优异的加氢效应,所以 H_2O_2 的产量最高,每小时的平均产率达到10.42 mmol/h。

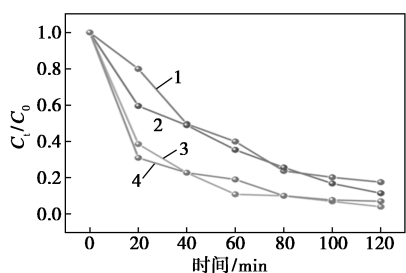
从3(c)中可以看出,随着蒽醌添加质量的增加, H_2O_2 的产率呈先增大后减小的趋势,反应6 h后,蒽醌添加质量为0.10 g时溶液中 H_2O_2 的浓度最高,达到78.5 mmol/L。从3(d)中可以看出,一定程度上增加蒽醌可以提升 H_2O_2 的产率,当增加到0.10 g时, H_2O_2 的平均产率达到13.08 mmol/h。但过多的蒽醌会抑制循环加氢体系的正常运行,进而

影响 H₂O₂ 的产率。

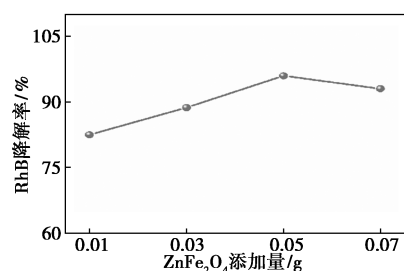
此外,从图 3(e)、图 3(f)可知,在黑暗的情况下,几乎没有 H₂O₂ 生成,表明光照强度是光催化生产过氧化氢所必需的,并且随着光强的增大,H₂O₂ 的产量逐渐增加,但差距较小。说明足够的光照强度有助于 H₂O₂ 的产生,但过高的光照并不会给 H₂O₂ 的产生带来显著影响。因此,1 倍光强为该体系最适宜的光照强度。

2.3 光芬顿降解 RhB 性能分析

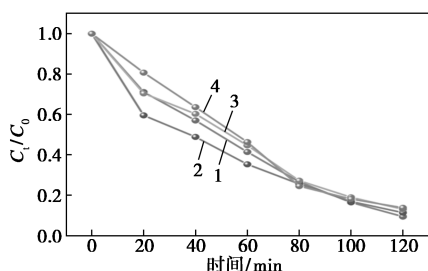
在 1 倍光强下,以 ZnFe₂O₄ 为催化剂,考察光催化 2-乙基蒽醌法原位生成 H₂O₂ 体系的光芬顿性能,结果如图 4 所示。首先,通过改变 ZnFe₂O₄ 的添加质量探究 RhB 降解率及其对 RhB 降解性能的影响,结果如图 4(a)、图 4(b)所示。从图 4(a)、图 4(b)可知,随着催化剂的增多,RhB 降解效率呈先升高后降低的趋势,因为适当增加催化剂可以促进光芬顿反应,但过量的催化剂沉积在溶液底部,会减少催化剂与污染物的接触面积。因此,当催化剂添加质量为 0.05 g 时对 RhB 降解率最高,为 95.95%。



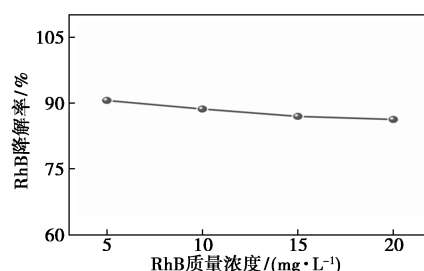
1—0.01 g;2—0.03 g;3—0.05 g;4—0.07 g
(a)不同 ZnFe₂O₄ 添加量对 RhB 降解的影响



(b)不同 ZnFe₂O₄ 添加量下 RhB 降解率



1—5 mg/L;2—10 mg/L;3—15 mg/L;4—20 mg/L
(c)不同浓度的 RhB 对降解的影响



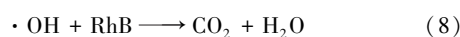
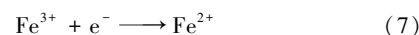
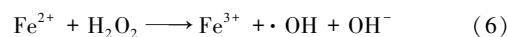
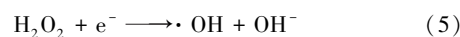
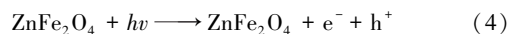
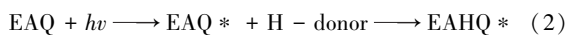
1—黑暗;2—1 倍光强;3—2 倍光强;4—3 倍光强
(d)不同质量浓度 RhB 的降解率

图 4 ZnFe₂O₄ 添加量、RhB 质量浓度对光芬顿性能的影响

此外,探究了光芬顿体系对不同浓度 RhB 的降解率,结果如图 4(c)、图 4(d)所示。从图 4(c)、图 4(d)可知,120 min 后质量浓度为 5、10、15、20 mg/L 的 RhB 都基本实现完全降解,对应的降解率分别为 90.63%、88.67%、87% 和 86.28%,降解率都达到 80% 以上且相差不大。表明构建的原位生成 H₂O₂ 光芬顿体系具备良好的光芬顿性能。

2.4 光催化蒽醌产 H₂O₂ 和光芬顿反应机理

光催化 EAQ 制备 H₂O₂ 及光芬顿降解 RhB 原理如图 5 所示。在制备 H₂O₂ 体系中,溶于有机溶剂中的蒽醌(EAQ)在太阳光的激发下与氢供体(有机溶剂)反应得到蒽氢醌(EAHQ),蒽氢醌被分离后,采用空气(或氧气)将其氧化形成蒽醌与 H₂O₂,形成可循环的 H₂O₂ 制备系统[见式(1)~式(2)]^[21-23]。在光芬顿降解 RhB 反应体系中,ZnFe₂O₄ 受光激发产生电子和空穴,H₂O₂ 在光生电子和空穴的作用下产生·OH 和 OH⁻。同时催化剂本身析出 Fe³⁺,在被 H₂O₂ 转化成 Fe²⁺后又与 H₂O₂ 反应生成 Fe³⁺ 和·OH,促进了 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ 之间的循环[见式(2)~式(8)]^[24]。



3 结论

提出了光催化法与蒽醌法生产 H₂O₂ 相结合的方法,利用光催化 2-乙基蒽醌制备 H₂O₂,通过优化溶解蒽醌的有机溶剂种类、2-乙基蒽醌添加量等实验参数提高 H₂O₂ 产率。结果表明,光催化蒽醌有优异的产 H₂O₂ 性能,生产速率可达 13.08 mmol/h。

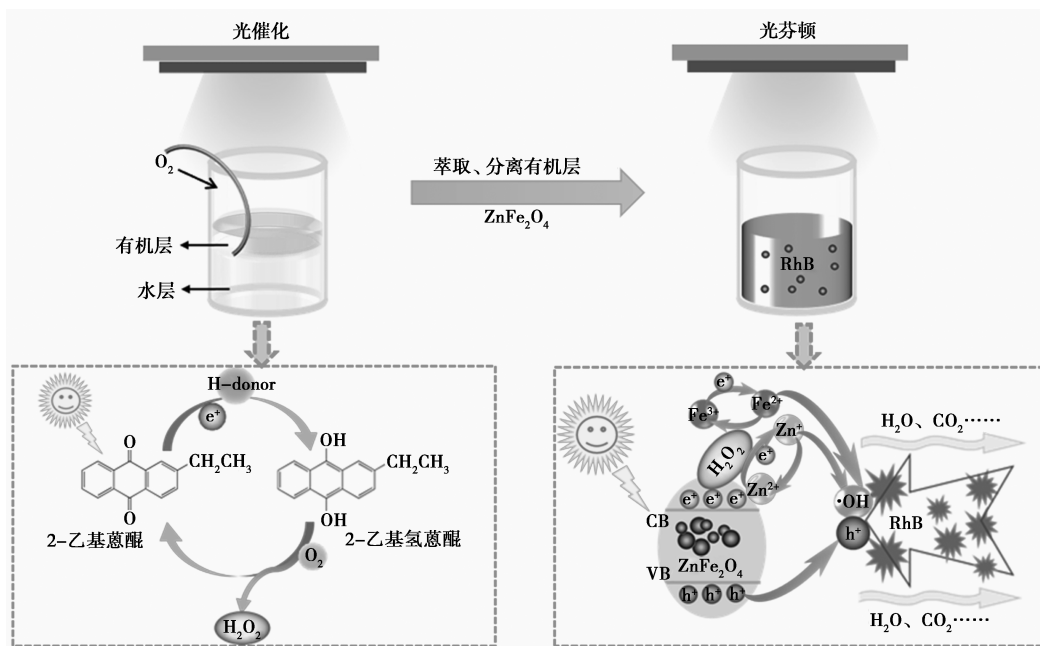


图 5 光催化 EAQ 制备 H_2O_2 及光芬顿降解 RhB 原理图

进一步将光催化蒽醌制备 H_2O_2 与光芬顿技术结合,构建基于 H_2O_2 原位生成的光芬顿体系,通过降解罗丹明 B 得到该体系对 10 mg/L RhB 的降解效率达到 95.59%,具备优异的光芬顿性能。该方法对开发和设计具有优异降解能力的原位生成 H_2O_2 光芬顿体系有一定意义。

参考文献

- [1] Shi L, Shi Y, Zhuo S, *et al.* Multi-functional 3D honeycomb ceramic plate for clean water production by heterogeneous photo-Fenton reaction and solar-driven water evaporation [J]. *Nano Energy*, 2019, 60:222-230.
- [2] 陈梦蝶.光芬顿及类光芬顿体系中 FeOCl 的催化活化机制研究 [D].武汉:武汉纺织大学,2018.
- [3] Pace S A, Yazdani R, Kendall A, *et al.* Impact of organic waste composition on life cycle energy production, global warming and Water use for treatment by anaerobic digestion followed by composting [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2018, 137:126-135.
- [4] Pham T H, Jung S H, Kim Y J, *et al.* Adsorptive removal and recovery of organic pollutants from wastewater using waste paper-derived carbon-based aerogel [J]. *Chemosphere*, 2021, 268:129319.
- [5] Ren H, He F, Liu S, *et al.* Enhancing Fenton-like process at neutral pH by $\text{Fe}(\text{III})$ -GLDA complexation for the oxidation removal of organic pollutants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416:126077.
- [6] Witthayaphirom C, Chiemchaisri C, Chiemchaisri W, *et al.* Organic micro-pollutant removals from landfill leachate in horizontal sub-surface flow constructed wetland operated in the tropical climate [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 38:101581.
- [7] Faria C V, Ricci B C, Silva A F R, *et al.* Removal of micropollutants in domestic wastewater by expanded granular sludge bed membrane bioreactor [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 136:223-233.
- [8] Wu J, Pu W, Yang C, *et al.* Removal of benzotriazole by heterogeneous photoelectro-Fenton like process using ZnFe_2O_4 nanoparticles as catalyst [J]. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 2013, 25(4):801-807.
- [9] Babuponnusami A, Muthukumar K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(1):557-572.
- [10] Ling T, Huang B, Zhao M, *et al.* Repeated oxidative degradation of methyl orange through bio-electro-Fenton in bioelectrochemical system (BES) [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 203:89-95.
- [11] Zhang Y, Zhang N, Wang T, *et al.* Heterogeneous degradation of organic contaminants in the photo-Fenton reaction employing pure cubic $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245:410-419.
- [12] Xie D, He M, Li X, *et al.* Tree-inspired efficient solar evaporation and simultaneous in-situ purification of ultra-highly concentrated mixed volatile organic wastewater [J]. *Nano Energy*, 2022, 93:106802.
- [13] Wang L, Cao S, Guo K, *et al.* Simultaneous hydrogen and peroxide production by photocatalytic water splitting [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(3):470-475.
- [14] Hou H, Zeng X, Zhang X. Production of hydrogen peroxide by photocatalytic processes [J]. *Angewandte Chemie*, 2020, 59(40):17356-17376.
- [15] García-Serna J, Moreno T, Biasi P, *et al.* Engineering in direct synthesis of hydrogen peroxide: Targets, reactors and guidelines for operational conditions [J]. *Green Chemistry*, 2014, 16(5):2320-2343.
- [16] Fajt V, Kurc L, Červený L. The effect of solvents on the rate of catalytic hydrogenation of 6-ethyl-1,2,3,4-tetrahydroanthracene-9,10-dione [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2008, 40(5):240-252.
- [17] Torkzaban S, Feyzi M, Norouzi L. A novel robust $\text{CaO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ hollow magnetic microspheres heterogeneous catalyst for synthesis biodiesel from waste frying sunflower oil [J]. *Renewable Energy*, 2022, 200:996-1007.
- [18] 吴敏杰.蒽醌法制过氧化氢工艺中 2-乙基蒽醌和四烷基脲的合成及性能研究 [D].北京:北京化工大学,2019.

(下转第 139 页)

剂具有良好的催化稳定性和可重复使用性能。

4 结论

构建了一种新型、高效的 KLCS 固体酸催化剂,该催化剂制备简单、绿色环保、价格低廉。通过一系列表征方法对催化剂的表面结构形态、物化特性和催化活性基团进行了分析,并对该催化剂在双相溶剂体系中的反应条件进行了探讨。结果表明,在 DMSO/水双相溶剂体积比为 6:1、反应底物果糖添加量为 1:30 (g:mL)、KLCS 催化剂质量分数为 0.3 g/(g 果糖)、反应温度为 190℃、反应时间为 10 min 时,5-HMF 产率达到最高 91.7%,此时果糖转化率为 100%。此外,催化剂的回收使用性能表明,该催化剂具有良好的使用稳定性和重复使用性能,有助于降低催化剂使用成本,简化后续分离回收过程。

参考文献

- [1] 卢思,王琼,李浔,等.5-羟甲基糠醛制备及其应用研究进展[J].林产化学与工业,2019,39(1):13-22.
- [2] Morales G, Melero J A, Paniagua M, et al. Dehydration of C₆-monosaccharides to 5-hydroxymethylfurfural in dimethyl sulfoxide using sulfonic acid heterogeneous catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014, 35(5):696-707.
- [3] Arias K, Al-Resayes S I, Climent M J, et al. From biomass to chemicals: Synthesis of precursors of biodegradable surfactants from 5-hydroxymethylfurfural[J]. ChemSusChem, 2013, 6(1):123-131.
- [4] 唐玉梅.生物质制5-HMF及其非均相催化剂-溶剂体系研究进展[J].广州化工,2021,49(2):16-18.
- [5] 千嘉艺,肖建军,孙林,等.生物质双相溶剂体系制备5-羟甲基糠醛的过程强化研究进展[J].化工进展,2021,40(11):6054-6060.
- [6] Hu L, Tang X, Wu Z, et al. Magnetic lignin-derived carbonaceous catalyst for the dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural in dimethylsulfoxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 263(11):299-308.
- [7] 田野,张翼,陈向斌.酶解废纸脱墨浆使用固体催化剂制备5-羟甲基糠醛的工艺研究[J].天津造纸,2020,42(2):15-18.
- [8] 梁玉,陈志浩,梁宝炎,等.稻壳碳基固体酸催化剂的制备及在木糖脱水制备糠醛反应中的催化性能[J].高等学校化学学报,2016,37(6):1123-1127.
- [9] 邢立艳,刘润东,敬凡尘,等.造纸污泥基固体酸催化果糖制备5-羟甲基糠醛[J].化学工程,2021,49(12):59-64.
- [10] 曾茂株,余煜琪,胡玉彬,等.木质素多孔炭的制备及应用研究进展[J].化工进展,2021,40(8):4573-4586.
- [11] Li M, Zhang Q, Luo B, et al. Lignin-based carbon solid acid catalyst prepared for selectively converting fructose to 5-hydroxymethylfurfural[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 145:111920-111927.
- [12] Wang S, Eberhardt T L, Guo D, et al. Efficient conversion of glucose into 5-HMF catalyzed by lignin-derived mesoporous carbon solid acid in a biphasic system[J]. Renewable Energy, 2022, 190(3):1-10.
- [13] Sluiter A, Hames B, Ruiz R, et al. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass[J]. Laboratory Analytical Procedure, 2008, 1617(1):1-16.
- [14] Zhu S, Xu J, Cheng Z, et al. Catalytic transformation of cellulose into short rod-like cellulose nanofibers and platform chemicals over lignin-based solid acid[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 268:118732-118745.
- [15] Song W, Zhang Y, Varyambath A, et al. Sulfonic acid modified hollow polymer nanospheres with tunable wall-thickness for improving biodiesel synthesis efficiency[J]. Green Chemistry, 2020, 22(11):3572-3583.
- [16] Li H X, Zhang X, Wang Q, et al. Study on the hydrolysis of cellulose with the regenerable and recyclable multifunctional solid acid as a catalyst and its catalytic hydrolytic kinetics[J]. Cellulose, 2020, 27(1):285-300.
- [17] 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, (2), 84:408-417.
- [18] Ma H, Li J, Liu W, et al. Hydrothermal preparation and characterization of novel corn-cob-derived solid acid catalysts[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2014, 62(23):5345-5353.
- [19] Li X, Shu F, He C, et al. Preparation and investigation of highly selective solid acid catalysts with sodium lignosulfonate for hydrolysis of hemicellulose in corn-cob[J]. RSC Advances, 2018, 8(20):10922-10929.
- [20] Wang Y, Wang D, Tan M, et al. Monodispersed hollow SO₃H-functionalized carbon/silica as efficient solid acid catalyst for esterification of oleic acid[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(48):26767-26775.
- [21] Chen T, Peng L, Yu X, et al. Magnetically recyclable cellulose-derived carbonaceous solid acid catalyzed the biofuel 5-ethoxymethylfurfural synthesis from renewable carbohydrates[J]. Fuel, 2018, 219(1):344-352.
- [22] Yu X, Peng L, Gao X, et al. One-step fabrication of carbonaceous solid acid derived from lignosulfonate for the synthesis of bio-based furan derivatives[J]. RSC Advances, 2018, 8(28):15762-15772.
- [23] Wang J, Xu W, Ren J, et al. Efficient catalytic conversion of fructose into hydroxymethylfurfural by a novel carbon-based solid acid[J]. Green Chemistry, 2011, 13(10):2678-2681. ■
- [24] Su M, He C, Sharma V K, et al. Mesoporous zinc ferrite: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity with H₂O₂/visible light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 211-212:95-103. ■
- [19] Ren X, Chen R, Ding S, et al. Preparation and photocatalytic performance of a magnetically recyclable ZnFe₂O₄@TiO₂@Ag₂O p-n/Z-type tandem heterojunction photocatalyst: Degradation pathway and mechanism[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 658:130604.
- [20] 付晓雨,毕菲,周信,等.非均相光芬顿催化剂的制备及性能研究[J].化学研究与应用,2022,34(7):1620-1625.
- [21] Xu G, Liang Y, Chen F. Continuously photocatalytic production of H₂O₂ with high concentrations using 2-ethylanthraquinone as photocatalyst[J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016, 420:66-72.
- [22] 杨卫亚,凌凤香,白红鑫,等.蒽醌加氢法制取H₂O₂催化剂研究进展[J].现代化工,2020,40(7):69-78.
- [23] 陈纪兴.蒽醌法双氧水生产中加氢反应原理及其控制[J].无机盐工业,2000,32(2):36-40.
- [24] Su M, He C, Sharma V K, et al. Mesoporous zinc ferrite: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity with H₂O₂/visible light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 211-212:95-103. ■

(上接第133页)