

# 木质素基固体酸催化剂的制备及催化果糖产 5-HMF 的研究

孙鹏丽, 张鸿伟, 陶潇然, 陶昱恒, 王利群, 张跃, 卿青\*

(常州大学生物与食品工程学院, 江苏常州 213164)

**摘要:**采用溶剂提取法从玉米秸秆中提取木质素,以其为原料经碳化-活化制备木质素基固体活性炭,然后再经硫酸磺化合成木质素碳基固体酸(KLCS),并用于催化果糖制备 5-羟甲基糠醛(5-HMF)。利用傅里叶变换红外仪、X-射线光电子能谱仪和元素分析仪等对 KLCS 进行表征与分析,结果表明,—SO<sub>3</sub>H 基团已经成功连接到该固体酸表面。以该固体酸为催化剂,在二甲基亚砜(DMSO)和水(体积比为 6:1)组成的双相溶剂体系中 190℃ 下反应 10 min,5-HMF 的产率达到 91.7%,果糖转化率为 100%。该催化剂经 5 次循环使用后,5-HMF 产率仍能保持在 81% 以上,表明其具有优良的回收使用性能。

**关键词:**木质素;碳基固体酸;果糖;5-羟甲基糠醛;磺酸基团

中图分类号:TQ251.11

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)11-0134-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.026

## Preparation of lignin-derived solid acid catalyst and its uses in catalytic conversion of fructose to 5-HMF

SUN Peng-li, ZHANG Hong-wei, TAO Xiao-ran, TAO Yu-heng, WANG Li-qun, ZHANG Yue, QING Qing\*

(School of Biological and Food Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:**Lignin extracted from corn stover via solvent extraction method is used as a raw material to prepare lignin-based solid activated carbon through carbonization and activation processes. Then the lignin-based solid activated carbon is synthesized into lignin carbon-based solid acid (KLCS) through sulfonation in sulfuric acid, which is applied for catalytic production of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) from fructose. KLCS catalyst is characterized by means of Fourier transform infrared, X-ray photoelectron spectroscopy and elemental analysis. The results show that the —SO<sub>3</sub>H group has been successfully connected onto the solid acid surface. The yield of 5-HMF and the conversion of fructose achieve 91.7% and 100%, respectively when the reaction has been catalyzed by KLCS catalyst in DMSO/H<sub>2</sub>O biphasic solvent (volume ratio 6:1) at 190℃ for 10 min. After KLCS catalyst has been served for 5 cycles, the yield of 5-HMF still keeps above 81%, indicating an excellent recovery performance.

**Key words:**lignin; carbon-based solid acid; fructose; 5-hydroxymethylfurfural; sulfonic group

随着全球能源需求的日益增长和化石资源的逐渐枯竭,寻找绿色、可再生的能源替代品已迫在眉睫。木质纤维素是一种储量大、分布广、可再生的生物质资源,可以作为化石能源的绿色替代品。5-HMF 是一种高附加值的生物基衍生化学品<sup>[1]</sup>,以其为原料可以合成一系列优质燃料、溶剂、高值聚合物和表面活性剂等<sup>[2-3]</sup>。目前,HMF 可以通过果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖、淀粉和纤维素等六碳糖原料脱水来制备<sup>[4]</sup>。相对于其他碳水化合物而言,果糖催化制备 5-HMF 较容易,是目前工业生产的主要原料<sup>[5]</sup>。

高效的催化体系是提高果糖制备 5-HMF 产率的重要因素。各种酸催化剂广泛应用于果糖、葡萄糖等脱水制备 5-HMF,主要包括均相酸催化剂,如

矿物酸、有机酸和金属氯化物等<sup>[6]</sup>,以及非均相催化剂,如沸石、金属氧化物、离子交换树脂和碳基固体酸等<sup>[7-9]</sup>。尽管均相酸催化剂的成本较低且传质阻碍小,但是酸性物质易对反应器和管道造成一定程度的腐蚀,并且回收困难,存在潜在的环境影响风险。相比而言,固体酸催化剂具有腐蚀性较小、易于分离和回收等突出优点。其中碳基固体酸的碳材料可以从廉价的木质纤维素生物质(如葡萄糖、纤维素、木质素和木材等)中获得<sup>[4]</sup>。利用木质纤维素制备的碳基固体酸催化剂具有来源广泛、绿色经济、制备简单、热稳定性好等优点,因此近年来备受关注。

木质素是一种天然芳香族聚合物,在自然界中的储量仅次于纤维素,其来源广泛、产量大,且具有较高含碳量,具备作为碳基固体酸原料的潜力<sup>[10]</sup>。

收稿日期:2023-02-11;修回日期:2023-09-14

基金项目:2022 年江苏省青蓝工程项目(SCZ2210200010)

作者简介:孙鹏丽(1997-),女,硕士生,研究方向为生物质催化转化,534070832@qq.com;卿青(1982-),女,博士,教授,研究方向为生物炼制及生物基化学品,通讯联系人,qqing@cczu.edu.cn。

然而,目前以木质素为原料制备碳基固体酸催化剂的研究相对还较少。Li等<sup>[11]</sup>以玉米芯木质素为原料,与KOH混合后经碳化和磺化合成微孔木质素基碳基固体酸,以DMSO为溶剂,催化果糖选择性地转化为5-HMF,产率高达75.7%。Wang等<sup>[12]</sup>以碱木质素为碳源、氯化钾为盐模板,通过高温碳化及磺化处理制备了木质素衍生的介孔碳固体酸催化剂,在THF/NaCl溶液双相溶剂体系下,催化葡萄糖转化为5-HMF,产率可达57.8%。

笔者通过溶剂法从玉米秸秆中提取木质素,并以其为原料经碳化和活化制备固体活性炭材料,然后经硫酸磺化合成木质素碳基固体酸。通过筛选不同溶剂并对溶剂比、果糖和催化剂添加量、反应温度和时间等进行研究,提高果糖脱水制备5-HMF的产率和反应选择性。利用扫描电镜、热重、傅里叶变换红外、X-射线光电子能谱和元素分析等方法表征了原料木质素和木质素碳基固体酸的理化性质及其催化性能。

## 1 材料和试剂

### 1.1 材料

玉米秸秆(CS,中国江苏省常州附近的农场获得)磨碎后通过40目筛子筛选。磨碎的CS经洗净烘干后,含水质量分数降至10%以下,经组分分析可知<sup>[13]</sup>,该玉米秸秆含39.3%的纤维素、26.5%的半纤维素和19.2%木质素。

### 1.2 实验试剂

果糖, Sigma-Aldrich(中国上海)生产;硫酸(质量分数为98%),天津致远化学试剂有限公司(中国天津)生产,未经进一步纯化即可使用。丙酮,国药集团化学试剂有限公司生产;甲基异丁酮、2-甲基四氢呋喃,江苏强盛化学试剂有限公司生产; $\gamma$ -戊内酯、环戊基甲醚,阿拉丁生化科技有限公司生产;二甲基亚砜、乙腈、四氢呋喃、二甲基乙酰胺,上海凌峰化学试剂有限公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 木质素的提取

玉米秸秆经粉碎、筛分、洗涤和干燥后在含0.6%  $H_2SO_4$ 的丙酮/水混合溶液(体积比为3:2)中进行反应,体系固液比为1:20。将反应液转移至高温高压反应釜中,采用磁力搅拌装置进行混合,在140℃下反应1 h。反应结束后,将反应器放置在冰水浴中迅速冷却,经固液分离后分别得到含木质素

和半纤维素水解产物的滤液和富含纤维素的滤渣。在滤液中加入4倍体积比质量分数为10%的KCl溶液,沉淀溶解的木质素组分过滤得到的固体残渣,然后在45℃的烘箱中烘干并定量。得到的粉末为KCl-木质素粉末(KL)。

### 2.2 木质素碳基固体酸的制备

KL在氮气保护、300℃条件下碳化活化4 h,得到木质素基固体活性炭(KLC)。经充分研磨后用去离子水洗涤,干燥,然后与98%的浓 $H_2SO_4$ 在圆底烧瓶中均匀混合,固液比为1:15(g/mL),然后在油浴锅中保持150℃磺化10 h。随后将混合物冷却、过滤并用去离子水反复洗涤,去除表面物理吸附的硫酸根离子。最后,在60℃下干燥,得到的粉末就是木质素碳基固体酸(KLCS)。

### 2.3 木质素和木质素碳基固体酸的表征

扫描电镜(SEM)分析:对提取得到的KL及其制备的KLCS的表面结构形态进行非破坏性的扫描电镜(SUPRA-55, Zeiss型,德国)分析。

傅里叶变换红外(FT-IR)分析:利用傅里叶变换红外光谱仪(IS50型,美国Thermo Fisher)在4 000~500  $cm^{-1}$ 波数范围内对KL和KLCS进行测量,分辨率为4  $cm^{-1}$ ,单一样品共进行32次累加。

XPS分析:在ESCALAB250Xi仪器(Thermo Fisher Scientific,美国)上进行X射线光电子能谱(XPS)分析。能量分析范围为100~600 eV。

热重分析(TGA):利用法国Seteram热重分析仪Labsys Evo在 $N_2$ 气氛下进行热重分析,温度范围为30~700℃,加热速率为10℃/min。

元素分析:通过Vario EL cube元素分析仪(Elementar,德国)对C、H、N和S元素质量分数进行测定。

### 2.4 木质素碳基固体酸催化果糖制备5-HMF

按一定比例称取果糖、催化剂、溶剂和蒸馏水,放入100 mL高温高压反应釜中并密封,反应釜通过加热夹套加热至目标反应温度,达到目标温度后开始计时并以400 r/min的搅拌速度运行。反应完成后,反应釜在冰水浴中快速冷却降温。冷却后静置分层,分别取上层和下层液体以10 000 r/min离心5 min,过滤后用高效液相色谱(HPLC)分析有机相和水相中各组分质量分数。回收的固体酸催化剂用乙醇和去离子水洗涤,并在105℃下干燥6 h以上,以备重复使用。

### 2.5 反应液中组分的定性定量分析

通过高效液相色谱仪(Waters Corporation 2595

型,美国)并用外标法测定液体样品中果糖浓度,色谱系统配备了示差折光检测器(Waters 2414 型,美国)和 Breeze 2 色谱监测系统。色谱柱为 HPX-87H 柱(Bio-Rad,美国)。以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5 mmol/L) 为流动相,流速为 0.6 mL/min。色谱柱温度为 65℃,进样体积为 10  $\mu\text{L}$ 。5-HMF 浓度用外标法通过高效液相色谱(Agilent 1260 Infinity II 型,美国)测定,色谱系统配备了 UV 检测器,设置波长为 280 nm,色谱柱为 C18 柱(Waters,美国)。果糖转化率、5-HMF 选择性和产率的计算式分别为:

$$\text{果糖转化率} = \frac{(\text{初始果糖质量} - \text{反应后果糖质量})}{\text{初始果糖质量}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{HMF 选择性} = \frac{(\text{产生 HMF 质量} / \text{消耗果糖质量}) \times (180/126)}{(180/126)} \times 100\% \quad (2)$$

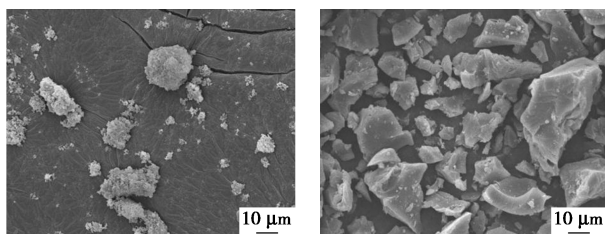
$$\text{HMF 产率} = \frac{(\text{产生 HMF 质量} / \text{初始果糖质量}) \times (180/126)}{(180/126)} \times 100\% \quad (3)$$

式中:180 和 126 是指果糖和 5-HMF 的摩尔分子质量, g/mol。

### 3 结果与分析

#### 3.1 木质素碳基固体酸的表征与分析

利用扫描电镜对 KL 和 KLCS 的表面形态和结构特征进行分析,结果如图 1 所示。



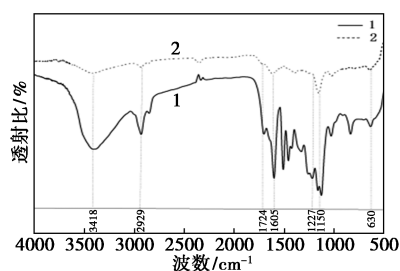
(a) 木质素 (b) 木质素碳基固体酸

图 1 处理前后固体的 SEM 表征结果

从图 1 中可以看出, KL 表面呈现出相对不均匀的多边形形状,而碳化磺化后,其结构发生了显著变化,表面出现大量较小的不规则片状或片层结构,颗粒表面边缘减少,这与 KL 中的挥发性物质释放有关<sup>[14]</sup>。

木质素和木质素碳基固体酸的红外谱图如图 2 所示。

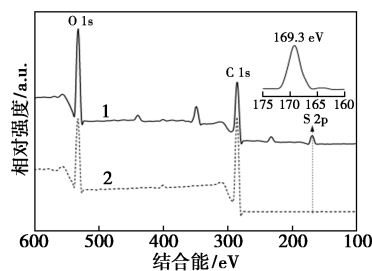
从图 2 中可以看出, KL 和 KLCS 在 1 150  $\text{cm}^{-1}$  和 1 605  $\text{cm}^{-1}$  附近的特征峰分别为 C—O 和 C=C 拉伸振动<sup>[15]</sup>。630  $\text{cm}^{-1}$  和 1 724  $\text{cm}^{-1}$  分别是  $-\text{SO}_3\text{H}$  基团的 C—S 伸缩振动和  $-\text{COOH}$  基团的 C=O 伸缩振动<sup>[16]</sup>, 3 418  $\text{cm}^{-1}$  处为催化剂表面酚基团上的  $-\text{OH}$  的伸缩振动<sup>[17]</sup>。此外, KLCS 在 2 929  $\text{cm}^{-1}$



1—木质素;2—木质素碳基固体酸

图 2 木质素和木质素碳基固体酸的红外谱图

和 1 227  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收变小和消失是碳化引起的,因为 C—OC—拉伸振动的醚键和 C—H 拉伸振动在高温下会断裂,从而产生非晶态芳烃碳片<sup>[18-19]</sup>。FT-IR 分析结果表明,制备的 KLCS 具有  $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$  和  $-\text{OH}$  基团。KLCS 表面的弱酸位点可以通过 XPS 分析进一步确认,木质素和木质素碳基固体酸的 XPS 分析结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 169.3、285.1 eV 和 531.4 eV 处的 3 个峰分别对应 S2p、C1s 和 O1s 元素价态,3 种元素在谱图中无其他价态体现。根据 C1s 的价态分析,在催化剂的制备过程中会产生含有 C—C、C=C、C—O、C=O 等键的官能团(如  $-\text{COOH}$ )<sup>[20]</sup>, KLCS 在 169.1 eV 处发现 S2p 的结合能,表明几乎所有的 S 原子都以  $-\text{SO}_3\text{H}$  基团的形式存在<sup>[21]</sup>。此外,木质素和木质素碳基固体酸的元素分析结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, C 和 H 质量分数在碳化磺化后减少,而 S 质量分数从 0.17% 增加到 3.24%,进一步说明磺化后成功接上  $-\text{SO}_3\text{H}$  基团。



1—木质素;2—木质素碳基固体酸

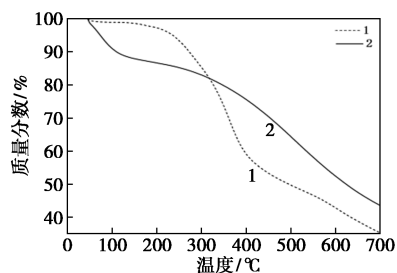
图 3 木质素和木质素碳基固体酸的 XPS 分析图

表 1 木质素和木质素碳基固体酸的元素分析结果

样品	元素质量分数/%			
	C	H	N	S
木质素原料(KL)	64.75	5.76	0.71	0.17
木质素碳基固体酸(KLCS)	56.43	2.79	0.85	3.24

KL 和 KLCS 的热稳定性通过 TGA 进行分析,如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在 100℃ 以下,

KLCS 的质量分数急剧下降,而 KL 的质量分数下降较为平缓,这是由于 KLCS 的吸附能力增强,其表面吸附的水分和挥发性物质在该温度下被去除。随后,KLCS 连续而稳定的失重是由于无定形碳在 320~700℃ 温度下的进一步冷凝<sup>[22]</sup>。此外,KLCS 在 220~320℃ 之间发生明显的质量损失,这是—SO<sub>3</sub>H 基团分解的原因<sup>[6]</sup>。所以,果糖转化的反应温度范围应设定在 200℃ 以下,以确保催化剂的热稳定性。



1—木质素;2—木质素碳基固体酸

图4 木质素和木质素碳基固体酸的 TGA 图

### 3.2 木质素碳基固体酸的催化性能

#### 3.2.1 反应溶剂的影响

几种常用溶剂对于果糖转化率、5-HMF 的产率和反应选择性的影响如表 2 所示。

表2 有机溶剂选择对固体酸催化反应的影响

溶剂	果糖转化率/%	反应选择性/%	产率/%
乙腈	33.8	41.3	14.0
甲基异丁酮	67.4	31.7	21.4
2-甲基四氢呋喃	59.2	51.6	30.5
环戊基甲醚	69.8	44.9	31.3
四氢呋喃	60.1	61.3	36.8
丙酮	68.4	56.5	38.6
γ-戊内酯	85.1	62.0	52.8
二甲基亚砜	96.6	66.8	64.6

注:反应条件;有机溶剂与水的体积比为 2:1,果糖添加量为 1:50(g:mL),催化剂质量分数为 0.5 g/(g 果糖),反应温度为 170℃,反应时间为 20 min。

从表 2 中可以看出,以 DMSO 为溶剂时,果糖转化率、5-HMF 的产率和反应选择性均最高,分别为 96.6%、64.6%和 66.8%。在所考察的溶剂中,以乙腈(ACN)和甲基异丁酮(MIBK)为溶剂时,5-HMF 的产率和果糖转化率都相对较低,这是由于果糖在这 2 种溶剂中的溶解度较差,限制了果糖脱水生成 5-HMF 的反应<sup>[6]</sup>。而在 DMSO 中催化效果最好,这是因为呋喃类形式的果糖是最多的,其很容易脱水成 5-HMF,并且副反应被显著抑制<sup>[23]</sup>。

#### 3.2.2 溶剂比的影响

溶剂和水的体积比对固体酸催化反应的影响如

表 3 所示。

表3 溶剂比对固体酸催化反应的影响

V(水):V(溶剂)	果糖转化率/%	反应选择性/%	产率/%
1:0	55.7	49.4	27.5
1:1	81.4	60.9	49.6
1:2	96.6	66.8	64.6
1:5	100.0	74.3	74.3
1:6	100.0	80.8	80.8
1:7	100.0	79.4	79.4
0:1	100.0	72.8	72.8

注:反应条件;有机溶剂为 DMSO,果糖添加量为 1:50(g:mL),催化剂添加质量分数为 0.5 g/(g 果糖),反应温度为 170℃,反应时间为 20 min。

从表 3 中可以看出,在纯水体系中 5-HMF 的产率较低,仅为 27.5%,说明在水中不利于果糖向 5-HMF 脱水的平衡转变,同时产物 5-HMF 可再水合生成乙酰丙酸和甲酸,进一步降低产量。当体系中 DMSO 体积分数增加以后,果糖转化率逐渐提高。当水和 DMSO 体积比为 1:5 时,果糖转化率达到 100%。与此同时,5-HMF 的产率和反应选择性随着 DMSO 体积分数的增加呈现先上升后下降的趋势。在水与 DMSO 的体积比为 1:6 时,5-HMF 的产率和反应选择性达到最大,均为 80.8%,而纯 DMSO 溶剂体系中 5-HMF 的产率仅为 72.8%。这是因为在双相溶剂体系中,生成的 5-HMF 可以连续萃取到有机相中,防止其在水相中进一步降解,从而有利于提高 5-HMF 产率。

#### 3.2.3 果糖添加量的影响

果糖添加量对催化反应的影响如表 4 所示。

表4 果糖添加量对固体酸催化反应的影响

果糖添加量 (g:mL 总体系)	果糖转化率/ %	反应选择性/ %	产率/ %
1:50	100.0	80.8	80.8
1:30	100.0	76.7	76.7
1:20	100.0	72.0	72.0
1:15	100.0	72.7	72.7
1:10	100.0	68.1	68.1

注:反应条件;DMSO 与水的体积比为 6:1,催化剂添加质量分数为 0.5 g/(g 果糖),反应温度为 170℃,反应时间为 20 min。

从表 4 中可以看出,当果糖添加量低于 1:30 时,果糖的转化率保持在 100%,5-HMF 的产率和反应选择性均超过 76.7%;果糖添加量进一步增大,其转化率仍能保持在 100%,但是 5-HMF 的产率有所降低。当果糖添加量为 1:15 时,5-HMF 的产率为 72.7%,说明 KLCS 催化活性较好,能够在高底物浓度下实现高效催化。此外,高果糖添加量下,5-

HMF 产率的部分损失也是由于果糖的自聚合和果糖与 5-HMF 之间的交叉聚合引起的<sup>[6]</sup>。

### 3.2.4 催化剂质量分数的影响

催化剂质量分数对固体酸催化反应的影响如表 5 所示。

表 5 催化剂添加量对固体酸催化反应的影响

催化剂添加质量分数 [(g·(g 果糖) <sup>-1</sup> )]	果糖转化率/ %	反应选择性/ %	产率/ %
0	67.3	66.6	44.8
0.01	76.3	71.4	54.5
0.05	86.5	74.5	64.4
0.10	90.6	77.7	70.4
0.30	100.0	77.3	77.3
0.50	100.0	76.7	76.7

注:反应条件:DMSO 与水的体积比为 6:1,果糖添加量为 1:30 (g:mL),反应温度为 170℃,反应时间为 20 min。

从表 5 中可以看出,随着催化剂质量分数的增加,果糖转化率、5-HMF 产率和反应选择性都逐渐提高。当催化剂质量分数为 0.3 时,催化反应的效率最高,果糖转化率达到 100%,5-HMF 产率和反应选择性均为 77.3%;当催化剂质量分数进一步增大,尽管果糖转化率仍为 100%,但是 5-HMF 的产率和反应选择性都有所降低。表明在一定范围内增加催化剂质量分数有助于促进果糖脱水,提高 5-HMF 的产率,然而过量的催化剂也会加速副反应的发生,导致 5-HMF 产率下降并增加生产成本。

### 3.2.5 反应温度和时间的影响

反应温度和时间对固体酸催化反应的影响如表 6 所示。

表 6 反应温度和时间对固体酸催化反应的影响

反应时间/ min	反应温度/ ℃	果糖转化率/ %	反应选择性/ %	产率/ %
20	160	79.0	70.0	55.3
35	160	94.3	78.4	74.0
50	160	100.0	78.6	78.6
75	160	100.0	85.0	85.0
90	160	100.0	75.4	75.4
10	170	85.5	72.4	61.9
20	170	100.0	77.3	77.3
30	170	100.0	83.0	83.0
40	170	100.0	86.9	86.9
50	170	100.0	77.5	77.5
10	180	90.7	82.0	74.3
15	180	100.0	82.0	82.0
20	180	100.0	88.9	88.9
25	180	100.0	86.2	86.2

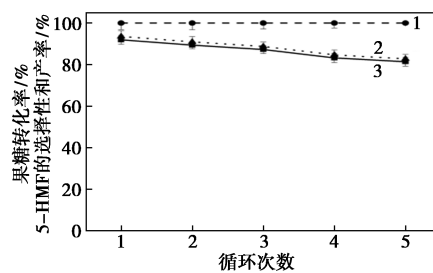
30	180	100.0	76.8	76.8
5	190	100.0	82.3	82.3
10	190	100.0	91.7	91.7
15	190	100.0	90.1	90.1
20	190	100.0	74.7	74.7
25	190	100.0	74.9	74.9

注:反应条件:DMSO 与水的体积比为 6:1,果糖添加量为 1:30 (g:mL),催化剂添加质量分数为 0.3 g/(g 果糖)。

从表 6 中可以看出,在 160~190℃ 范围内,温度越高反应越剧烈,达到最高 5-HMF 产率和果糖转化率所需的时间也相应缩短。在 190℃ 下,仅需反应 10 min,5-HMF 产率即达到最大 91.7%,此时反应底物果糖也被完全转化。在任一温度下,果糖转化率随反应时间的延长而增加,5-HMF 产率和反应选择性随反应时间的延长先增加后减少。这是由于 5-HMF 结构中有羟甲基、醛基和呋喃环存在,在酸性或高温水热环境中,5-HMF 比较不稳定,长时间反应后很容易再水解生成乙酰丙酸和甲酸或直接降解为胡敏素等副产物。综上所述,KLCS 催化剂在双相体系中表现出良好的催化性能,在 190℃ 下,反应较短时间即可达到较高的 5-HMF 产率。

### 3.2.6 固体酸催化剂的回收使用

固体酸催化剂的可回收和重复使用是评价催化剂性能的关键指标之一。回收的 KLCS 首先采用乙醇除去表面杂质,再用去离子水反复清洗,烘干备用。固体酸催化剂的重复使用性能如图 5 所示。



1—果糖转化率;2—5-HMF 的选择性;3—5-HMF 的产率

图 5 催化剂的可回收性研究

注:反应条件:DMSO 与水的体积比为 6:1,果糖添加量为 1:30 (g:mL),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。

从图 5 中可以看出,连续回收使用 5 次后,KLCS 的催化活性呈现缓慢下降趋势,这与回收过程中催化剂的损失以及使用过程中催化剂活性位点失活有一定关系。尽管如此,在第 5 次回收使用时,反应体系中的果糖转化率仍能保持在 100%,5-HMF 的产率和反应选择性均可达 81.4%,说明 KLCS 催化

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 C<sub>6</sub>-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 SO<sub>3</sub>H-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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/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 ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@TiO<sub>2</sub>@Ag<sub>2</sub>O 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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 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H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/visible light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 211-212:95-103. ■

(上接第133页)