

催化与分离提纯技术

# 木质素衍生介孔碳固体酸制备及催化木聚糖制备糠醛

周翠瑶, 朱沛雯, 邓晓雅, 陶昱恒, 王利群, 卿青\*

(常州大学 生物与食品工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 以丙酮/水混合溶剂提取玉米秸秆得到的木质素和间苯三酚为碳前体、乙二醛为交联剂, 采用溶剂蒸发诱导自组装法制备了介孔碳 (MC), 再经磺化合成了木质素衍生介孔碳固体酸 (MC-SO<sub>3</sub>H)。采用 SEM、XPS、元素分析仪、N<sub>2</sub> 吸附-脱附和酸度测定对催化剂进行了表征, 以木聚糖转化率和糠醛产率为指标, 考察了 MC-SO<sub>3</sub>H 催化降解木聚糖制备糠醛的反应条件, 探究了 MC-SO<sub>3</sub>H 失活的原因。结果表明, MC-SO<sub>3</sub>H 具有 120.74 cm<sup>2</sup>/g 的介孔比表面积和 4.15 nm 的平均孔径; 在 1.0 g 木聚糖、1.0 g MC-SO<sub>3</sub>H、30 mL  $\gamma$ -戊内酯为溶剂、反应温度 180 °C、反应时间 10 min 的最佳反应条件下, 木聚糖转化率和糠醛产率分别为 90.0% 和 79.5%。MC-SO<sub>3</sub>H 的总酸度 (2.06 mmol/g) 和—SO<sub>3</sub>H 酸度 (0.82 mmol/g) 是其催化活性的主要来源, 未反应的木聚糖及反应过程中形成的降解物等在催化剂上附着造成了 MC-SO<sub>3</sub>H 的总酸度和—SO<sub>3</sub>H 酸度的下降, 是其失活的主要原因。在以木糖代替木聚糖评价 MC-SO<sub>3</sub>H 稳定性的实验中, 重复使用 4 次后, 木糖转化率和糠醛产率仍可达 89.5% 和 66.8%。

**关键词:** 木质素; 介孔碳; 固体酸; 木聚糖; 糠醛; 催化技术

**中图分类号:** TQ032.4; TQ251.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 10-2258-08

## Preparation of lignin-derived mesoporous carbon solid acid and its catalytic synthesis of furfural from xylan

ZHOU Cuiyao, ZHU Peiwen, DENG Xiaoya, TAO Yuheng, WANG Liqun, QING Qing\*

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

**Abstract:** Lignin-derived mesoporous carbon (MC-SO<sub>3</sub>H) solid acid was synthesized from sulfonation of mesoporous carbon, which was prepared by solvent evaporation-induced self-assembly method using lignin and phloroglucinol obtained from corn stalk extracted with acetone/water as carbon precursors and glyoxal as crosslinking agent, and characterized by SEM, XPS, elemental analyzer, N<sub>2</sub> adsorption-desorption and acidity determination. With xylan conversion and furfural yield as indexes, the reaction conditions for MC-SO<sub>3</sub>H catalytic degradation of xylan to produce furfural were investigated, while the reason for MC-SO<sub>3</sub>H inactivation was further explored. The results showed that MC-SO<sub>3</sub>H exhibited a mesoporous surface area of 120.74 m<sup>2</sup>/g and an average pore size of 4.15 nm. Under the optimal reaction conditions of 1.0 g xylan, 1.0 g MC-SO<sub>3</sub>H, 30 mL  $\gamma$ -valerolactone as solvent, reaction temperature 180 °C and reaction time 10 min, the xylan conversion and furfural yield reached 90.0% and 79.5%, respectively. The total acidity of MC-SO<sub>3</sub>H (2.06 mmol/g) and —SO<sub>3</sub>H acidity (0.82 mmol/g) were the main sources of its catalytic activity. The main reason for the catalyst inactivation was attributed to the adhesion of unreacted xylans and degraded substances formed during the reaction on the catalyst, resulting in the decrease of total acidity and —SO<sub>3</sub>H acidity. When xylose instead of xylan was used, the xylose conversion and furfural yield could still reach 89.5% and 66.8% after repeated use for 4 times, indicating the good stability of MC-SO<sub>3</sub>H.

**Key words:** lignin; mesoporous carbon; solid acid; xylan; furfural; catalysis technology

收稿日期: 2023-11-08; 定用日期: 2023-12-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230955

基金项目: 江苏省青蓝工程项目 (2022); 江苏省自然科学基金项目 (BK20230636); 常州市科技计划项目 (CJ20220217)

作者简介: 周翠瑶 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 1436139535@qq.com。联系人: 卿青 (1982—), 女, 教授, E-mail: qqing@cczu.edu.cn。

木质纤维素是廉价易得且可再生的生物质资源, 主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。其中, 半纤维素是一种交联的纤维状无定形杂多糖, 包裹在纤维素结构周围, 由五碳糖、六碳糖、乙酸和糖醛酸的短链组成, 可经过水解转化为葡萄糖、木糖等初级平台产物, 再通过化学或生物转化制备糠醛 (FF)、五羟甲基糠醛 (5-HMF)、乙酰丙酸、丁二酸等次级平台产物, 这也是木质纤维素生物炼制的主要途径<sup>[1]</sup>。木聚糖是半纤维素的主要成分, 主要由木糖单元通过糖苷键连接而成, 其水解产物木糖可进一步经过脱水反应生成 FF。FF 被认为是 12 种最有价值的生物基平台分子之一, 可用于生产各种增值化学品, 如糠醇、四氢呋喃 (THF)、2-甲基呋喃和  $\gamma$ -戊内酯 (GVL) 等<sup>[2]</sup>。因此, 木聚糖和木糖向 FF 的选择性转化对于生物质木质纤维素中的半纤维素的高值化利用具有重要意义。

以木聚糖催化降解制备 FF 的反应可在均相或非均相体系中进行, 其中均相催化体系主要是以  $H_2SO_4$ 、HCl、金属氯化物或酸性离子液体等为催化剂, 该体系传质效率高, 因此可使 FF 产率最大化, 但是存在反应后催化剂难以回收、废液后处理过程复杂等问题<sup>[3]</sup>; 非均相体系主要是以固体酸为催化剂, 如碳基固体酸、分子筛、酸性树脂、过渡金属氧化物和杂多酸等, 相比于均相催化体系的催化剂, 非均相催化剂易于回收且可重复使用, 但也存在制备过程较为繁琐、制备成本高等缺点<sup>[4]</sup>。因此, 开发一种廉价、高效且易制备的固体酸催化剂用于木糖催化降解制备 FF 的反应具有重要应用价值。

介孔碳<sup>[5]</sup> (MC) 是一种纳米孔碳材料, 孔径范围在 2~50 nm, 具备较高的介孔孔容、较大的比表面积、稳定的化学性质, 这些特点使其在吸附<sup>[6]</sup>、催化<sup>[7]</sup>、药物缓释<sup>[8]</sup>、超级电容器<sup>[9]</sup>等领域具备广泛的应用前景。目前, 制备 MC 最常用的方法包括催化活化法<sup>[10]</sup>、有机凝胶炭化法<sup>[11]</sup>和模板法<sup>[12]</sup>。其中, 催化活化法制备 MC 材料的过程中, 用于催化活化碳材料的铁、钴、镍等过渡金属极易残留在 MC 材料中, 导致制备的材料中存在大量微孔; 有机凝胶炭化法对设备要求较高且制备的 MC 孔隙率低, 性能难以满足部分应用需要; 而模板法较好地克服了上述两种方法的缺点, 可制备出孔径可调、形貌可控的 MC 材料。根据模板剂的不同, 模板法又分为软模板法和硬模板法。近年来, 采用两亲表面活性剂制备有序 MC 的软模板法得到进一步发展<sup>[13]</sup>。酚类和甲醛等化合物通常被用作碳前体来制备 MC, 然而该类化合物毒性较大且不可持续。因此, 有必要寻找绿色、可再生的替代碳前体来合成 MC。

木质素通常在木质纤维素干组分中的质量分数为 15%~25%, 由于其复杂的结构和高度抗降解性, 目前缺乏高值化利用途径。而作为可再生、低成本和高碳含量的芳香化合物, 木质素可作为高质量碳源制备 MC 材料<sup>[14]</sup>, 不仅可以减少石油衍生酚类化合物的使用, 同时有利于提高废弃木质素的利用价值。目前, 已有研究发现, 木质素可以取代部分酚类化合物以软模板法制备 MC 用于制备固体酸催化剂<sup>[15]</sup>。HEROU 等<sup>[16]</sup>用硬木有机木质素取代一半的间苯三酚作为碳前体制备了具有高度有序孔隙结构的 MC。

本文拟以溶剂法提取的木质素为碳源, 通过溶剂蒸发诱导自组装法 (EISA) 制备功能化介孔碳固体酸催化剂 (MC-SO<sub>3</sub>H), 并以其为催化剂降解木聚糖制备 FF。利用 SEM、XPS、元素分析仪、吸附仪和酸度测定等对催化剂的构效关系进行深入研究。通过优化反应条件提高木聚糖转化率和 FF 产率。以期对 MC 的绿色制备和木质纤维素的高值转化提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

玉米秸秆 (CS), 取自江苏省常州市附近的农场, 使用前先磨碎并经筛分 (40 目), 得到预处理后 CS。

木聚糖 (质量分数 85%), 武汉拉那白医药化工有限公司; 聚氧乙烯聚氧丙烯醚 F127 [Pluronic F127, EO<sub>106</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>106</sub>, 重均相对分子质量 ( $M_w$ ) 12600], 美国 Sigma-Aldrich 公司; THF、乙腈 (ACN)、二甲基亚砜 (DMSO)、丙酮 (AC), 质量分数均为 99.5%, 上海凌峰化学试剂有限公司; 甲基异丁基酮 (MIBK, 质量分数为 99.5%), 江苏强盛化学试剂有限公司; GVL (质量分数为 98%)、乙二醛 (质量分数为 40%)、间苯三酚、木糖、FF, 质量分数均为 99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 浓  $H_2SO_4$  (质量分数 98%), 天津市致远化学试剂有限公司; 实验用水为蒸馏水, 常州市兰亮蒸馏水经营部。

Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、K-Alpha+ 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; SUPRA-55 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 德国 Carl Zeiss 公司; Vario EL Cube 型元素分析仪, 德国 Elementar 公司; 1260 Infinity II 型高效液相色谱仪 (HPLC), 美国 Agilent 公司; Tristar 3020 型吸附仪 (BET), 美国 Micromeritics 仪器公司; DHG-9104A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司。

## 1.2 方法

### 1.2.1 木质素的提取

将 9.0 g 预处理后 CS 加入到 180 mL 的  $V(\text{AC}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 3 : 2$  的混合溶剂中, 添加 1.08 mL 质量分数 0.6% 的稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作为催化剂, 在 140 °C 下反应 1 h。反应结束后, 过滤, 在滤液中加入 3~4 倍体积的蒸馏水, 放置于 2~6 °C 环境下静置 12 h 使木质素沉淀析出。过滤取滤饼, 于 50 °C 烘干 8 h 即得 1.5 g 无味、浅棕色固体粉末木质素。

### 1.2.2 固体酸催化剂的制备

采用两步法制备木质素衍生固体酸催化剂  $\text{MC-SO}_3\text{H}$ 。

MC 的制备: 首先将总质量为 6.0 g 的木质素和间苯三酚以质量比 4 : 1 溶解在 94.0 g 的 AC 中, 制备木质素/间苯三酚总质量分数为 6% 的 AC 溶液, 记为溶液 A; 将 11.7 g Pluronic F127 溶解在 47.3 g 的 AC 中, 制备 Pluronic F127 质量分数约为 20% 的 AC 溶液, 记为溶液 B; 将溶液 A 和溶液 B 混合并搅拌以获得均匀的溶液, 记为溶液 C; 然后, 在连续磁力搅拌下将 6 mL 交联剂乙二醛加入溶液 C 中分散均匀后, 用封口膜紧密覆盖瓶口继续搅拌混合, 制得溶胶混合物; 将溶胶混合物倒入玻璃皿中, 室温下挥发 AC, 再将玻璃皿置于 100 °C 的鼓风干燥箱中热处理 4 h, 获得具有一定韧性的橡胶状膜; 最后, 将膜切成小块置于坩埚中, 放入马弗炉升温至 400 °C 并保持 2 h 后, 冷却至室温, 得到无味、黑色固体片状 MC, 其质地疏松, 可研磨成黑色固体粉末。

$\text{MC-SO}_3\text{H}$  的制备: 按照料液比 (g : mL) 为 1 : 10 将 MC 加入浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中, 升温至 130 °C 进行磺化反应 4 h。然后冷却至室温, 过滤, 并用蒸馏水冲洗黑色浆料直至滤液为中性, 最后将磺化产物在烘箱中 50 °C 下干燥 8 h, 得到无味、黑色固体粉末  $\text{MC-SO}_3\text{H}$ 。

### 1.2.3 $\text{MC-SO}_3\text{H}$ 催化木聚糖制备 FF

按一定物料配比, 称取木聚糖、 $\text{MC-SO}_3\text{H}$  和溶剂置入 100 mL 高温高压反应釜中并密封, 采用夹套将反应釜加热至目标反应温度并开始计时, 搅拌速率设定为 400 r/min。反应结束后, 将反应釜放入冰水中快速冷却至室温。过滤并收集滤液, 测定滤液中 FF 等产物的质量浓度, 将固体残渣用蒸馏水洗涤干净并烘干备用, 记为  $\text{MC-SO}_3\text{H-1}$ 。

### 1.2.4 反应条件考察实验

按 1.2.3 节步骤进行反应, 反应条件为: 1.0 g 木聚糖, 0.5 g  $\text{MC-SO}_3\text{H}$ , 30 mL 溶剂 (THF、ACN、DMSO、AC、MIBK、 $\text{H}_2\text{O}$ 、GVL), 180 °C 下反应 45 min, 考察不同溶剂对反应结果的影响。

按 1.2.3 节步骤进行, 反应条件为: 1.0 g 木聚

糖, 0.5 g 催化剂 ( $\text{MC-SO}_3\text{H}$ 、无、木质素、MC), 30 mL GVL 溶剂, 180 °C 下反应 45 min, 考察不同催化剂对反应结果的影响。

按 1.2.3 节步骤进行, 反应条件为: 0.5 g  $\text{MC-SO}_3\text{H}$ , 30 mL GVL 溶剂, 180 °C 下反应 45 min, 考察木聚糖添加量 (0.3、0.5、0.7、1.0、1.5 g) 对反应结果的影响。

以考察得到的较优木聚糖添加量, 按 1.2.3 节步骤进行反应, 反应条件为: 1.0 g 木聚糖, 30 mL GVL 溶剂, 180 °C 下反应 45 min, 考察催化剂用量 [ $m(\text{MC-SO}_3\text{H}) : m(\text{木聚糖}) = 0.4 : 1.0$ 、 $0.6 : 1.0$ 、 $0.8 : 1.0$ 、 $1.0 : 1.0$ 、 $1.2 : 1.0$ 、 $1.4 : 1.0$ 、 $1.6 : 1.0$ ] 对反应结果的影响。

按 1.2.3 节步骤进行反应过程, 反应条件为: 1.0 g 木聚糖, 1.0 g  $\text{MC-SO}_3\text{H}$ , 30 mL GVL 溶剂, 考察不同反应温度 (160~190 °C) 和反应时间 (5~90 min) 对反应结果的影响。

### 1.2.5 催化剂循环使用实验

按 1.2.3 节步骤进行反应, 反应条件为: 1.0 g 木糖, 1.0 g  $\text{MC-SO}_3\text{H}$ , 30 mL GVL 溶剂, 180 °C 下反应 10 min。反应结束后, 将反应釜放入冰水中快速冷却至室温, 过滤并收集滤液, 测定滤液中 FF 等产物的质量浓度, 将固体残渣用蒸馏水洗涤 5 次并于 50 °C 烘干 8 h 后再次进行反应。按照上述反应的后处理过程进行 5 次, 得到的固体残渣用蒸馏水洗涤干净并烘干备用, 记为  $\text{MC-SO}_3\text{H-2}$ 。

## 1.3 表征和测试

FTIR 表征: 波数范围 4000~500  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次。XRD 表征: 使用  $\text{Cu K}\alpha$  辐射,  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ , 在 40 kV、40 mA 和 0.02 ( $^\circ$ )/min 的速率下操作, 入射射线波长 0.15 nm。XPS 表征: 单色  $\text{Al K}\alpha$  (1486.6 eV), 功率 150 W, 400  $\mu\text{m}$  束斑, 以  $\text{C } 1s = 284.80$  eV 为能量标准进行荷电校正。SEM 表征: 观察并拍照木质素和  $\text{MC-SO}_3\text{H}$  的表面形态特征。元素分析: 通过元素分析仪测定不同样品中的 C、H、N 和 S 元素含量。 $\text{N}_2$  吸-脱附测试: -196 °C 下分析  $\text{MC-SO}_3\text{H}$  的孔结构特性, 用 BET 法计算其比表面积 ( $S_{\text{BET}}$ ), 用  $t$ -plot 法计算介孔比表面积 ( $S_{\text{meso}}$ ), 用 BJH 法和 DFT 模型计算吸附分支的孔径分布曲线。

使用配备 C18 色谱柱的 HPLC 测定 FF 质量浓度。流动相为  $V(\text{甲醇}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 4$  混合溶液, 流速 0.8 mL/min, 柱温 35 °C, 检测波长 275 nm。根据公式 (1)~(3) 计算木聚糖转化率 (%)、FF 选择性 (%) 和 FF 产率 (%); 根据公式 (4) 计算 FF 的生成量 (g)。其中, 得到的反应滤液中 FF 质量浓度 ( $\rho_{\text{FF}}$ , g/mL) 通过外标法进行计算。

$$\text{木聚糖转化率}/\%=(m_1+m_2-m_3)/m_1 \times 100 \quad (1)$$

$$\text{FF 选择性}/\%=(m_4 \times M_{\text{木聚糖}}) / [(m_1+m_2-m_3) \times w_{\text{木聚糖}} \times f \times M_{\text{FF}}] \times 100 \quad (2)$$

$$\text{FF 产率}/\%=\text{木聚糖转化率} \times \text{FF 选择性} \times 100 \quad (3)$$

$$m_4=V \times \rho_{\text{FF}} \quad (4)$$

式中:  $m_1$  为木聚糖质量, g;  $m_2$  为 MC-SO<sub>3</sub>H 质量, g;  $m_3$  为反应后剩余固体质量, g;  $m_4$  为反应后 FF 生成量, g;  $w_{\text{木聚糖}}$  为木聚糖的质量分数, 85%;  $f$  为木聚糖转化为木糖的转化系数, 1.136;  $M_{\text{木聚糖}}$ 、 $M_{\text{FF}}$  分别为木聚糖、FF 的摩尔质量, 150、96 g/mol;  $V$  为得到的反应滤液体积, mL;  $\rho_{\text{FF}}$  为反应滤液中 FF 质量浓度, g/mL。

参考文献[17]方法测定酸度。总酸度测定: 将 0.1 g MC-SO<sub>3</sub>H 放入 20 mL 浓度为 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液中, 超声 (50 W) 处理 60 min, 过滤, 保留滤液, 用浓度为 0.01 mol/L 的 HCl 滴定滤液并计算总酸度 (mmol/g)。磺酸基 (—SO<sub>3</sub>H) 含量测定: 将 0.1 g MC-SO<sub>3</sub>H 放入 20 mL 浓度为 0.01 mol/L 的 NaCl 溶液中, 超声处理 60 min, 过滤, 保留滤液, 用浓度为 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液滴定滤液并计算 —SO<sub>3</sub>H 含量 (mmol/g)。羧基 (—COOH) 含量测定: 将 0.1 g MC-SO<sub>3</sub>H 放入 20 mL 浓度为 0.01 mol/L 的 NaHCO<sub>3</sub> 溶液中, 超声处理 60 min, 过滤, 保留滤液, 用浓度为 0.01 mol/L 的 HCl 滴定滤液并计算 —SO<sub>3</sub>H 和 —COOH 总含量 (mmol/g)。其计算公式如下所示:

$$S_{\text{总}}=(20 \times C_{\text{NaOH}} - V_1 \times C_{\text{HCl}}) / m \quad (5)$$

$$S_1=(20 \times C_{\text{NaCl}} - V_2 \times C_{\text{NaOH}}) / m \quad (6)$$

$$S_2=(20 \times C_{\text{NaHCO}_3} - V_3 \times C_{\text{HCl}}) / m - S_1 \quad (7)$$

式中:  $S_{\text{总}}$ 、 $S_1$  和  $S_2$  为催化剂总酸量、—SO<sub>3</sub>H 含量和 —COOH 含量, mmol/g;  $V_1$ 、 $V_3$  为 HCl 溶液的体积,  $V_2$  为 NaOH 溶液的体积 mL;  $C_{\text{HCl}}$ 、 $C_{\text{NaOH}}$ 、 $C_{\text{NaCl}}$ 、 $C_{\text{NaHCO}_3}$  为 HCl 溶液、NaOH 溶液、NaCl 溶液和 NaHCO<sub>3</sub> 的浓度, mol/L;  $m$  为样品质量, g。

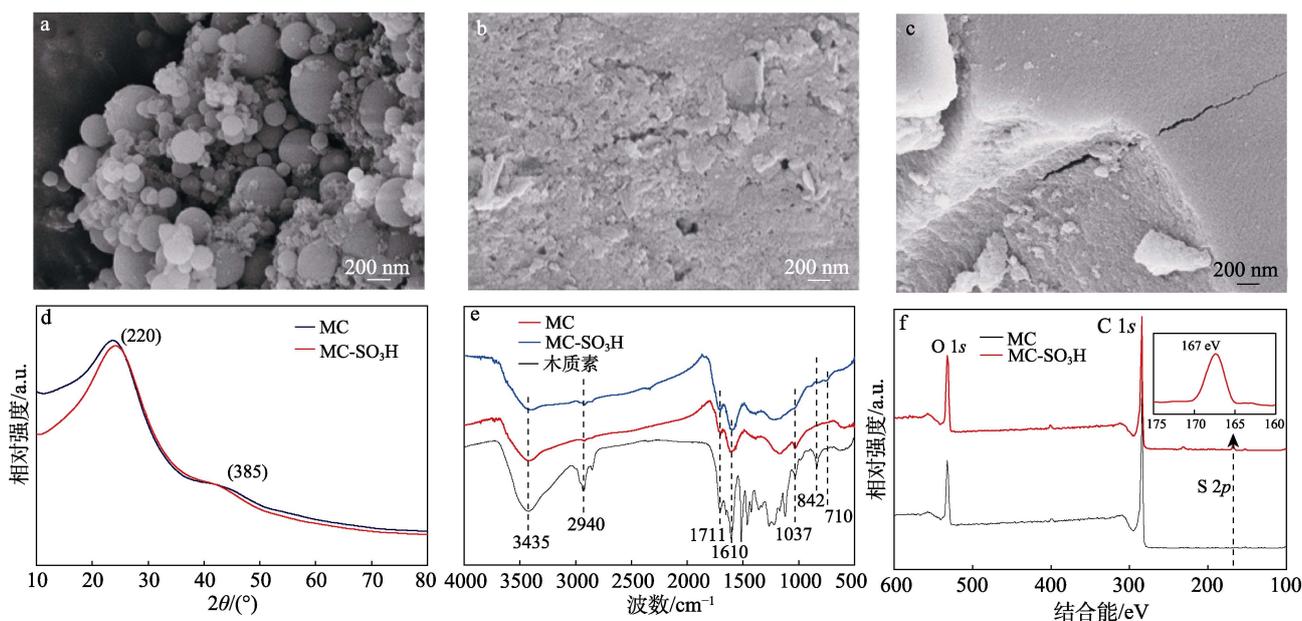
## 2 结果与讨论

### 2.1 MC-SO<sub>3</sub>H 的表征

图 1a~c 分别为木质素、MC-SO<sub>3</sub>H 和 MC-SO<sub>3</sub>H-1 (使用 1 次后的 MC-SO<sub>3</sub>H) 的 SEM 图。

从图 1a 可以看出, 木质素呈球形立体结构, 尺寸分布不均匀; 从图 1b 可以看出, MC-SO<sub>3</sub>H 结构发生明显改变, 木质素的球形结构被完全破坏, 结构疏松, 孔隙分散, 这是聚合物热解炭化去除软模板 F127 形成的孔隙<sup>[18]</sup>, 从而制备成 MC-SO<sub>3</sub>H 催化剂; 从图 1c 看出, MC-SO<sub>3</sub>H-1 出现明显的孔隙堵塞。

图 1d 为 MC 和 MC-SO<sub>3</sub>H 的 XRD 谱图。可以看出, 两者均在  $2\theta=24.3^\circ$  处出现一个强衍射峰,  $2\theta=42.1^\circ$  附近出现一个弱峰, 分别对应二维孔隙相关的(220)和(385)反射平面, 表明 MC 在磺化制备 MC-SO<sub>3</sub>H 过程中, 其介孔结构没有被完全破坏, 具备一定的稳定性。



a—木质素; b—MC-SO<sub>3</sub>H; c—MC-SO<sub>3</sub>H-1

图 1 木质素、MC-SO<sub>3</sub>H 和 MC-SO<sub>3</sub>H-1 的 SEM 图 (a~c)、XRD 谱图 (d)、FTIR 谱图 (e) 和 XPS 谱图 (f)

Fig. 1 SEM images (a~c), XRD patterns (d), FTIR (e) and XPS (f) spectra of lignin, MC-SO<sub>3</sub>H and MC-SO<sub>3</sub>H-1

图 1e 为木质素、MC 和 MC-SO<sub>3</sub>H 的 FTIR 谱图。可以看出, 木质素、MC 和 MC-SO<sub>3</sub>H 在 1037 和

1610 cm<sup>-1</sup> 附近的特征峰分别是 C—O 和 C=C 键的拉伸振动<sup>[19]</sup>。与木质素和 MC 相比, MC-SO<sub>3</sub>H 在

710  $\text{cm}^{-1}$  处出现对应  $-\text{SO}_3\text{H}$  基中  $\text{C}-\text{S}$  键的伸缩振动峰, 表明 MC 磺化后成功接上  $-\text{SO}_3\text{H}$  基<sup>[20]</sup>; 而且 MC- $\text{SO}_3\text{H}$  在 1711 和 3435  $\text{cm}^{-1}$  处分别出现对应  $-\text{COOH}$  基上  $\text{C}=\text{O}$  键和酚羟基上  $-\text{OH}$  的伸缩振动峰<sup>[21]</sup>。此外, 在 2940 和 842  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰变小或消失可能是炭化过程造成  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  和  $\text{C}-\text{H}$  的拉伸振动在高温下断裂产生非晶态芳烃碳片<sup>[22]</sup>。

图 1f 为 MC 和 MC- $\text{SO}_3\text{H}$  的 XPS 谱图。可以看出, 在结合能 167、285 和 532 eV 处 3 个峰分别对应 S 2p、C 1s 和 O 1s 元素价态, 这 3 种元素在谱图中没有其他价态表现。根据 C 1s 的价态分析在 MC- $\text{SO}_3\text{H}$  的制备过程中可能会产生含有  $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$  等键的官能团 (如  $-\text{COOH}$ ), 在 167 eV 处是 S 2p 的结合能, 说明 S 都以  $-\text{SO}_3\text{H}$  形式存在。

图 2 为 MC- $\text{SO}_3\text{H}$  的  $\text{N}_2$  吸-脱附等温线和孔径分布图; 表 1 为 MC- $\text{SO}_3\text{H}$  的元素分析和 BET 计算结果; 表 2 为不同 MC- $\text{SO}_3\text{H}$  样品的酸度测定结果。

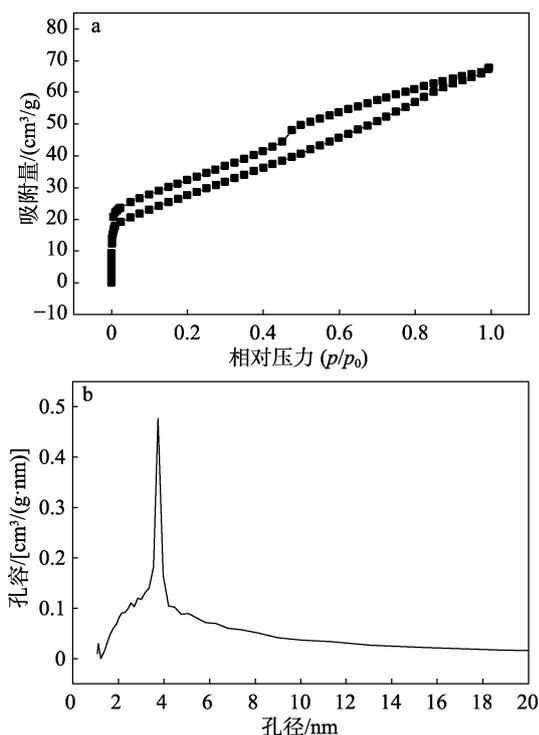


图 2 MC- $\text{SO}_3\text{H}$  的  $\text{N}_2$  吸-脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)  
Fig. 2  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution curve (b) of MC- $\text{SO}_3\text{H}$

从图 2 可以看出, MC- $\text{SO}_3\text{H}$  的  $\text{N}_2$  吸-脱附等温线显示出具有代表性的 IV 型曲线, 其  $\text{H}_2$  磁滞回线在  $p/p_0=0.45\sim 1.00$  (图 2a), 表明存在尺寸均匀的不完美圆柱形通道, 具有互连孔的典型介孔结构<sup>[23]</sup>。MC- $\text{SO}_3\text{H}$  的  $S_{\text{BET}}$ 、 $S_{\text{meso}}$  分别为 100.80、120.74  $\text{cm}^2/\text{g}$ , 总孔体积为 0.11  $\text{cm}^3/\text{g}$ , 平均孔径为 4.15 nm (图 2b、表 1)。

由表 1 的元素分析结果可知, 相比木质素和 MC, MC- $\text{SO}_3\text{H}$  中 C 和 H 质量分数有所减少, S 元素在炭化后被消耗掉<sup>[24]</sup>, 从木质素的 0.073% 减至 MC 的 0, 而经过磺化后增至 3.16%, 说明在磺化过程中活性基团 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) 与 MC 形成了较好的连接。同时, 通过酸度测定结果可知, MC- $\text{SO}_3\text{H}$  中  $-\text{SO}_3\text{H}$  酸度为 0.82  $\text{mmol}/\text{g}$ , 总酸度为 2.06  $\text{mmol}/\text{g}$  (表 2)。

表 1 木质素、MC 和 MC- $\text{SO}_3\text{H}$  的 BET 和元素分析  
Table 1 BET and elemental analysis of lignin, MC, and MC- $\text{SO}_3\text{H}$

样品	元素质量分数/%				BET 分析			平均孔径/nm
	N	C	H	S	总孔体积/ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$S_{\text{BET}}/$ ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{meso}}/$ ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	
木质素	0.69	64.97	5.90	0.073	0.010	2.63	0	0
MC	0.53	73.78	3.49	0	0.16	108.86	124.31	4.32
MC- $\text{SO}_3\text{H}$	0.39	52.40	2.48	3.16	0.11	100.80	120.74	4.15

表 2 不同 MC- $\text{SO}_3\text{H}$  样品的酸度  
Table 2 Acidity of different MC- $\text{SO}_3\text{H}$  samples

样品	酸度/( $\text{mmol}/\text{g}$ )		
	总酸度	$-\text{SO}_3\text{H}$ 酸度	$-\text{COOH}$ 酸度
MC- $\text{SO}_3\text{H}$	2.06	0.82	0.62
MC- $\text{SO}_3\text{H}-1$ <sup>①</sup>	1.24	0.28	0.26
MC- $\text{SO}_3\text{H}-2$ <sup>②</sup>	1.84	0.63	0.44

①使用 1 次后的催化剂 MC- $\text{SO}_3\text{H}$ ; ②使用 5 次后的催化剂 MC- $\text{SO}_3\text{H}$ 。

## 2.2 溶剂和催化剂种类对反应的影响

图 3 为溶剂和催化剂种类对反应的影响。

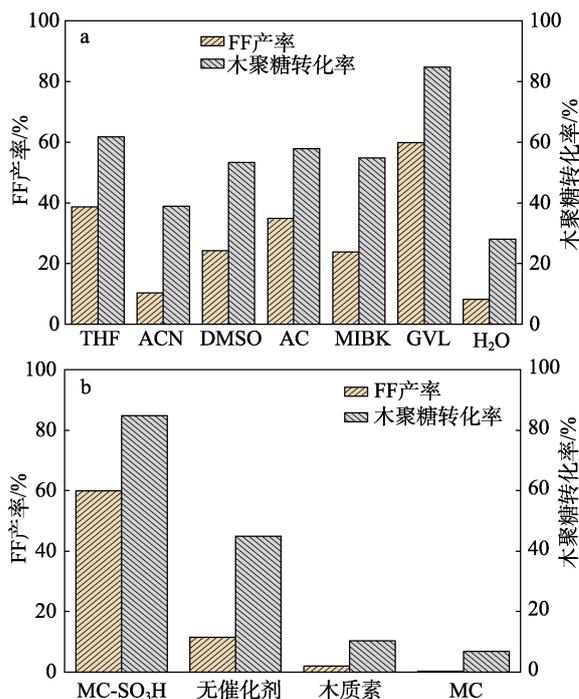


图 3 溶剂 (a) 和催化剂 (b) 对催化反应的影响  
Fig. 3 Effects of solvents (a) and catalysts (b) on catalytic reaction

溶剂是影响 FF 制备的关键因素之一, 直接影响木聚糖的水解和 FF 的形成、降解和分离<sup>[25]</sup>。从图 3a 可以看出, 与有机溶剂相比, 以 H<sub>2</sub>O 为溶剂时, FF 产率最低 (8.2%)。这可能是因为, 极性非质子溶剂可降低反应活化能, 从而对木聚糖降解及木糖脱水生成 FF 的反应具有促进作用, 同时有机溶剂也避免了水溶液中的诸多副反应并减轻了产物的进一步降解<sup>[26]</sup>。GVL 为溶剂时, FF 产率 (59.9%) 和木聚糖转化率 (84.8%) 均为最高。相比较而言, 在 THF、AC、DMSO 的溶剂体系中也能获得较好的 FF 产率, 但相较于 GVL 溶剂体系仍然较低, 这可能是因为, 在这些溶剂中, FF 进一步降解为胡敏素等副产物所致<sup>[27]</sup>, 在实验过程中也观察到其反应液呈现深棕色。

从图 3b 可以看出, 以 GVL 为溶剂时, 与未添加催化剂的反应 (FF 产率为 11.5% 和木聚糖转化率为 44.9%) 相比, 以 MC-SO<sub>3</sub>H 为催化剂时 FF 产率增长了 420.9%, 转化率也增长了 88.9%。而以木质素和 MC 作催化剂时, 木聚糖转化率不到 10%, FF 产率接近 0, 说明 MC-SO<sub>3</sub>H 中—SO<sub>3</sub>H 基团起了关键催化作用。

### 2.3 木聚糖添加量对反应的影响

图 4 为木聚糖添加量对 MC-SO<sub>3</sub>H 催化木聚糖转化为 FF 的影响。

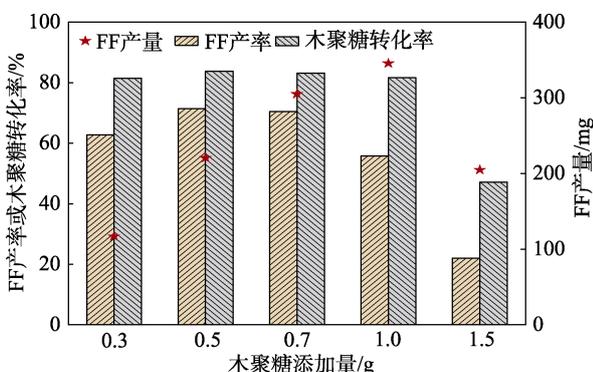


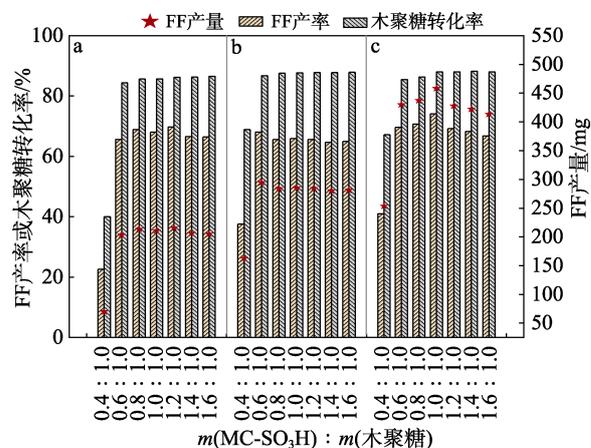
图 4 木聚糖添加量对反应的影响

Fig. 4 Effect of xylan addition amount on catalytic reaction

从图 4 可以看出, 当木聚糖添加量在 0.3~1.0 g 之间增加时, 木聚糖转化率基本保持稳定, 而 FF 产率呈现先增加后减小的趋势, 但 FF 产量逐渐增加到最高点 (345.5 mg)。当木聚糖添加量为 0.5 和 0.7 g 时, FF 产率较高, 分别为 71.4% 和 70.4%, 对应的木聚糖转化率分别为 83.7% 和 83.5%。随着木聚糖添加量进一步增大至 1.5 g, FF 产率和产量、木聚糖转化率都大幅下降, 说明增加木聚糖添加量后, 反应后的固体残渣中存在未反应的木聚糖 (回收固体质量大于固体酸催化剂加入量), 易造成反应底物的浪费。所以, 较优的木聚糖添加量为 0.5~1.0 g。

### 2.4 催化剂用量对反应的影响

图 5 为较优的木聚糖添加量 (0.5、0.7 和 1.0 g) 条件下, 催化剂用量对催化反应的影响。



木聚糖添加量: a—0.5 g; b—0.7 g; c—1.0 g

图 5 催化剂用量对反应的影响

Fig. 5 Effect of catalyst dosage on catalytic reaction

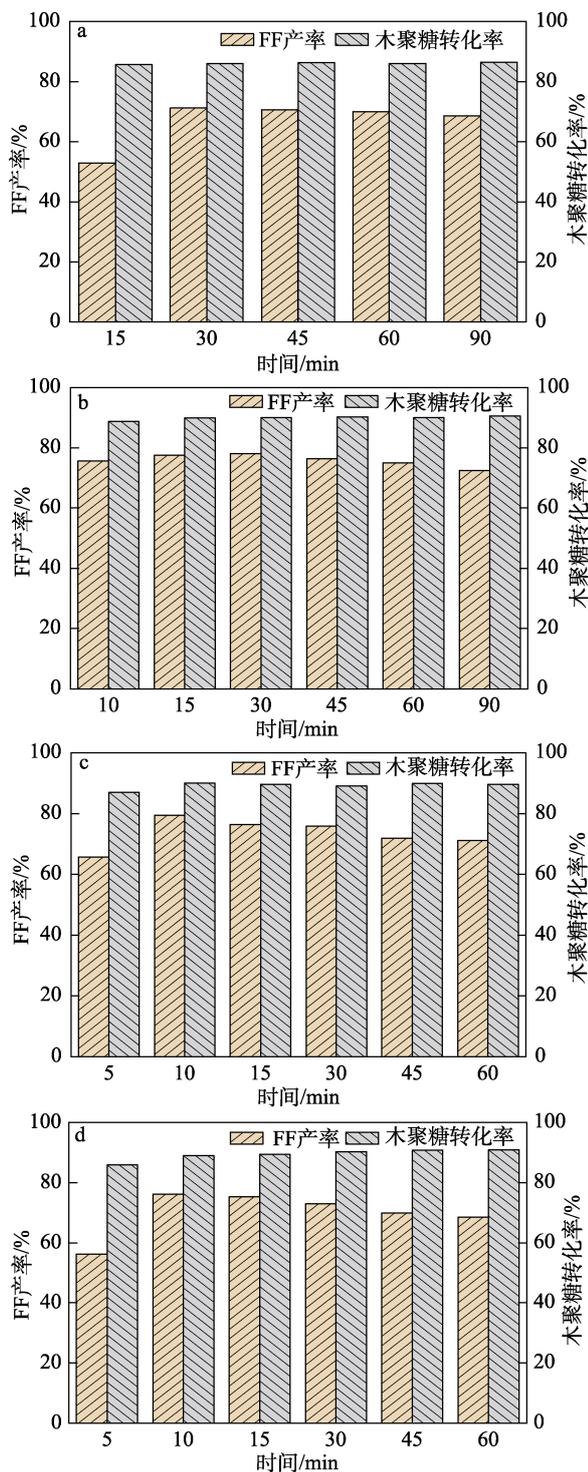
从图 5 可以看出, 当  $m(\text{MC-SO}_3\text{H}) : m(\text{木聚糖}) = 0.4 : 1.0$  时, 在木聚糖添加量 0.5、0.7 和 1.0 g 的条件下, FF 产率均较低, 分别为 22.6%、37.6% 和 40.9%, 说明催化剂所提供的催化位点不足, 导致木聚糖转化率较低而影响 FF 的生成。木聚糖添加量为 0.5 g 时 FF 产率尤其低, 除了上述原因, 底物和催化剂浓度太低也是造成 FF 产率很低的原因之一。随着  $m(\text{MC-SO}_3\text{H}) : m(\text{木聚糖})$  的增大, 木聚糖转化率和 FF 产率均快速提升。在 1.0 g 木聚糖添加量的条件下, 当  $m(\text{MC-SO}_3\text{H}) : m(\text{木聚糖}) = 1.0 : 1.0$  时, FF 产率和产量均达到最大, 分别为 74.1% 和 458 mg。继续增大  $m(\text{MC-SO}_3\text{H}) : m(\text{木聚糖})$ , 木聚糖转化率略微上升, FF 产率和产量均下降, 说明可能有部分产物被进一步降解为副产物或胡敏素<sup>[28]</sup>。

### 2.5 反应温度和反应时间对反应的影响

图 6 为反应温度和反应时间对催化反应的影响结果。

反应温度和反应时间决定了催化反应的强度, 因此, 对 MC-SO<sub>3</sub>H 催化木聚糖降解过程及产物分布具有重要影响<sup>[29]</sup>。从图 6 可以看出, 在不同的反应温度 (160~190 °C) 下, FF 产率均随着反应时间的延长先增大, 到达最大值后有所下降, 特别是在相对高温下 (180、190 °C), 下降趋势更加明显。与此同时, 在高温下, 达到最大 FF 产率所需的时间也相对较短, 说明温度提高有助于提高反应速率。当反应温度为 180 °C 时, 反应 10 min, FF 产率为 79.5%, 木聚糖转化率为 90.0%; 当反应温度为 190 °C 时, 反应 10 min, FF 产率略有下降 (76.1%), 说明温度升高不仅促进了木聚糖向 FF 转化, 同时也

加速了 FF 降解的副反应发生,导致 FF 产率降低<sup>[30]</sup>。



a—160 °C; b—170 °C; c—180 °C; d—190 °C

图 6 反应温度和反应时间对催化反应的影响

Fig. 6 Effects of temperature and time on catalytic reaction

### 2.6 MC-SO<sub>3</sub>H 循环使用性能

可回收和重复利用是衡量固体酸催化剂性能的重要指标之一<sup>[31]</sup>。本文首先以木聚糖为反应底物,发现回收的催化剂 (MC-SO<sub>3</sub>H-1) 再次使用时,其催化效果急剧下降 (FF 产率为 20.3%, 木聚糖转化

率为 54.8%)。通过对新鲜催化剂 (图 1b) 和使用 1 次后回收的催化剂 MC-SO<sub>3</sub>H-1 的 SEM (图 1c) 观察发现,与未使用的 MC-SO<sub>3</sub>H 相比,使用过 1 次的 MC-SO<sub>3</sub>H-1 出现了明显的孔隙堵塞。这可能是因为,未反应的木聚糖以及反应过程中形成的降解物等在催化剂上附着造成的。与此同时,通过测定使用 1 次前后的催化剂酸度也发现 (表 2),MC-SO<sub>3</sub>H-1 的总酸度减少到 1.24 mmol/g,其中—SO<sub>3</sub>H 酸度只有 0.28 mmol/g,相较于新鲜催化剂 (0.82 mmol/g) 下降了 65.9%。

图 7 为采用木糖代替木聚糖作为催化反应底物进行催化剂循环实验的结果。

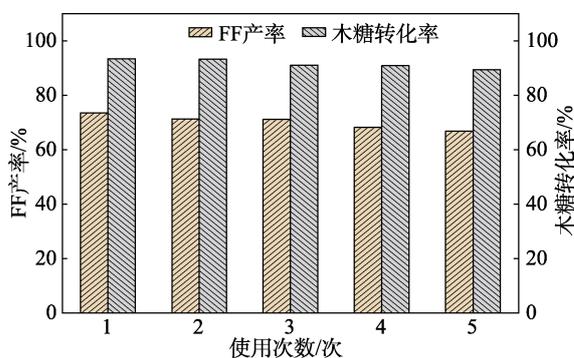


图 7 MC-SO<sub>3</sub>H 催化剂催化木糖的循环使用性能  
Fig. 7 Recycling performance of xylose catalyzed by MC-SO<sub>3</sub>H catalyst

从图 7 可以看出,MC-SO<sub>3</sub>H 首次催化木糖产 FF 的木糖转化率和 FF 产率分别为 93.5%和 73.6%;经过 5 次使用后,木糖转化率降至 89.5%,FF 产率为 66.8%,FF 产率同比下降 6.8%。对回收使用 5 次的 MC-SO<sub>3</sub>H-2 进行酸度测定发现,其总酸度减到 1.84 mmol/g, —SO<sub>3</sub>H 酸度为 0.63 mmol/g,相较于新鲜催化剂 (2.06 和 0.82 mmol/g) 分别下降了 10.7%和 23.2%,这可能是造成其催化活性降低的主要原因。表明在 MC-SO<sub>3</sub>H 催化木糖产 FF 的反应中,回收使用的 MC-SO<sub>3</sub>H 催化活性有一定损失,但仍然可保持相对较好的催化性能,具有实际应用前景。

### 3 结论

以溶剂提取的木质素和间苯三酚为碳前驱体,乙二醛为交联剂,通过 EISA 法和磺化反应制备了 MC-SO<sub>3</sub>H。

(1) MC-SO<sub>3</sub>H 催化木聚糖降解制备 FF 的反应中,最佳反应条件为:1.0 g 木聚糖,1.0 g MC-SO<sub>3</sub>H,30 mL GVL 溶剂,反应温度 180 °C,反应时间 10 min。在此条件下,木聚糖转化率和 FF 产率分别为 90.0%和 79.5%。

(2) MC-SO<sub>3</sub>H 的催化性能与其介孔结构和活性

基团相关: MC-SO<sub>3</sub>H 的  $S_{\text{BET}}$ 、 $S_{\text{meso}}$  分别为 100.80、120.74 m<sup>2</sup>/g, 总孔体积 0.11 cm<sup>3</sup>/g, 平均孔径为 4.15 nm; MC-SO<sub>3</sub>H 的总酸度和—SO<sub>3</sub>H 酸度分别为 2.06 和 0.82 mmol/g。

(3) 通过对比 MC-SO<sub>3</sub>H 分别催化木聚糖和木糖降解制备 FF 的反应, 并对催化剂进行循环利用, 发现催化剂失活的主要原因在于, 未反应的木聚糖或木糖以及反应过程中形成的降解物等在催化剂上附着造成了 MC-SO<sub>3</sub>H 的总酸度和—SO<sub>3</sub>H 酸度下降。

### 参考文献:

- [1] ISIKGOR F H, BECER C R. Lignocellulosic biomass: A sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers[J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(25): 4497-4559.
- [2] LIU Y R, NIE Y, LU X M, *et al.* Cascade utilization of lignocellulosic biomass to high-value products[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(13): 3499-3535.
- [3] WAN H L. Solid catalysts for the dehydrogenation of long-chain alkanes: Lessons from the dehydrogenation of light alkanes and homogeneous molecular catalysis[J]. *Science China (Chemistry)*, 2022, 65(11): 2163-2176.
- [4] ZUO J C, LAI Y J, XIE Y F, *et al.* Design and development of heterogeneous catalysts for sustainable formic acid-mediated alkylation of aromatics[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2023, 4(6): 101416.
- [5] MEHDIPOUR-ATAEI S, ARAM E. Mesoporous carbon-based materials: A review of synthesis, modification and applications[J]. *Catalysts*, 2022, 13(1): 2.
- [6] SAHA D, BHASIN V, KHALID S, *et al.* Adsorption of rare earth elements in carboxylated mesoporous carbon[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 314: 123583.
- [7] LI Z L, CAO D, CHENG H, *et al.* Ordered mesoporous carbon as an efficient heterogeneous catalyst to activate peroxydisulfate for degradation of sulfadiazine[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(5): 2747-2752.
- [8] IONI Y, SAPKOV I, KIRSANOVA M, *et al.* Flame modified graphene oxide: Structure and sorption properties[J]. *Carbon*, 2023, 212: 118122.
- [9] LI J R, ZHUANG K P, MAO Y F, *et al.* Nanoarchitectonics of mesoporous carbon from C<sub>60</sub>/PCBM hybrid crystals for supercapacitor[J]. *Carbon*, 2023, 201: 449-459.
- [10] LI J (李剑), WANG S (王杉), TAN X Y (谭晓宇), *et al.* Advance in synthesis and application of mesoporous carbon[J]. *Chemical Industry and Engineering (化学工业与工程)*, 2010, 27(3): 278-282.
- [11] XUE S (薛沙), ZHAO L (赵蕾), ZHAO Y Q (赵友全), *et al.* Fabrication and SERS performance of ordered mesoporous carbon-supported metal nanoparticles[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2021, 35(18): 18001-18006.
- [12] QU J (屈佳), LI M L (李美兰), HUANG H P (黄宏普), *et al.* Template construction of ordered mesoporous carbon materials and their applications in water treatment[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(12): 2435-2446.
- [13] YANG Y Y (杨媛媛), ZENG D L (曾丹林). Preparation, functionalization and application of novel mesoporous carbon materials[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2019, 48(4): 897-901.
- [14] WANG S, ZHANG L Q, SIMA G B, *et al.* Efficient hydrolysis of bagasse cellulose to glucose by mesoporous carbon solid acid derived from industrial lignin[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 736: 136808.
- [15] WANG X Q, QIU M, TANG Y W, *et al.* Synthesis of sulfonated lignin-derived ordered mesoporous carbon for catalytic production of furfural from xylose[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 187: 232-239.
- [16] HEROU S R, MADHU M C, ARAULLO-PETERS R, *et al.* Ordered mesoporous carbons from lignin: A new class of biobased electrodes for supercapacitors[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(3): 550-559.
- [17] WANG W T, CAO X M, GUO H S, *et al.* Carbon-based solid acid derived from lignin and polyvinyl chloride for conversion of xylose and crop wastes to furfural[J]. *Molecular Catalysis*, 2022, 524: 112329.
- [18] CHAUHAN S. Synthesis of ordered mesoporous carbon by soft template method[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 81: 842-847.
- [19] SONG W L, 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.
- [20] LI H X, ZHANG X H, 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): 1-16.
- [21] 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.
- [22] MA H, LI J B, LIU W 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.
- [23] CHEN F, ZHOU W J, YAO H F, *et al.* Self-assembly of NiO nanoparticles in lignin-derived mesoporous carbons for supercapacitor applications[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(11): 3057-3063.
- [24] WU X L (吴兴乐). Preparation and characterization of lignin-based orientated nanocarbon functional fibers[D]. Shanghai: Donghua University (东华大学), 2017.
- [25] SHUAI L, LUTERBACHER J. Organic solvent effects in biomass conversion reactions[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(2): 133-155.
- [26] MELLMER M A, SENER C, GALLO J M R, *et al.* Solvent effects in acid-catalyzed biomass conversion reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(44): 11872-11875.
- [27] XU Z P, LI W Z, DU Z, *et al.* Conversion of corn stalk into furfural using a novel heterogeneous strong acid catalyst in  $\gamma$ -valerolactone[J]. *Bioresource Technology*, 2015, 198: 764-771.
- [28] GAN L H, LYU L, SHEN T R, *et al.* Sulfonated lignin-derived ordered mesoporous carbon with highly selective and recyclable catalysis for the conversion of fructose into 5-hydroxymethylfurfural[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2019, 574: 132-143.
- [29] WANG S, EBERHARDT T L, PAN H. Efficient dehydration of fructose into 5-HMF using a weakly-acidic catalyst prepared from a lignin-derived mesoporous carbon[J]. *Fuel*, 2022, 316(12): 123255.
- [30] KOCHERMANN J, SCHREIBER J, KLEMM M. Conversion of D-xylose and hemicellulose in water/ethanol mixtures[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(14): 12323-12330.
- [31] 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: 299-308.