

分类号：
学号：20212111016

密级：公开
单位代码：10759

石河子大学

硕士学位论文



利用鱼骨固体酸制备纳米纤维素及其应用的研究

学位申请人	舒东
指导教师	张建教授 赵云峰 副教授
申请学位类别	专业硕士
专业名称	生物与医药
研究领域	食品工程
所在学院	食品学院

中国·新疆·石河子

2024年6月

分类号：
学 号：20212111016

密 级：公开
单位代码：10759

石河子大学

硕 士 学 位 论 文

利用鱼骨固体酸制备纳米纤维素及其应用的研究

学 位 申 请 人	舒东
指 导 教 师	张 建 教 授 赵云峰 副教授
申 请 学 位 类 别	专业硕士
专 业 名 称	生物与医药
研 究 领 域	食品工程
所 在 学 院	食品学院

中国·新疆·石河子

2024年6月

**The Study on the Preparation of Nanocellulose using Fishbone
Solid Acid and its Application**

A Dissertation Submitted to

Shihezi University

In Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Biology and Medicine

By

Shu Dong

(Food Engineering)

Dissertation Supervisor: Prof. Zhang Jian

Associate Professor Zhao Yunfeng

June, 2024

石河子大学学位论文独创性声明及使用授权声明

学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是在我导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确的说明并表示谢意。

研究生签名：修东

时间：2024年5月16日

使用授权声明

本人完全了解石河子大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文在学校图书馆保存并允许被查阅。有权自行或许可他人将学位论文编入有关数据库提供检索服务。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

研究生签名：修东

时间：2024年5月16日

导师签名：钱建

时间：2024年5月16日

摘要

纤维素是自然界最丰富的可再生资源，随着化石资源的减少，合理利用好纤维素，符合我国绿色可持续发展的战略需求。纤维素制备纳米纤维素是当下研究热点之一，由于其具有高比表面积、高机械强度和良好的生物相容性的优点而被广泛应用。纳米纤维素的制备研究最成熟的是利用酸水解法纤维素和酶法水解纤维素，其中固体酸由于其可快速分离和可重复利用等特点倍受关注。随着鱼类养殖技术的进步，渔业副产物中鱼骨的产量显著增加，鱼骨具有复杂孔径信息和高吸附特性，然而其并未被合理利用。基于此，本研究首先制备了以鱼骨为原材料的固体酸，而后探究了固体酸与纤维酶联合制备纳米纤维素的作用机制，并围绕所制得的纳米纤维素，开发了一类可食用纳米纤维素薄膜，具体如下：

(1) 采用碳化-磺化法制备了一种新型的鱼骨基固体酸催化剂，并将其应用于纤维素的水解反应制备纳米纤维素。结果表明，磺化会破坏催化剂的微观结构，使其 BET 比表面积下降，但这并不影响酸性基团的引入。制备的鱼骨基固体酸总酸含量为 3.76 mmol/g， $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团含量为 0.48 mmol/g。同时，制备的鱼骨固体酸有良好的热稳定性，温度达到 600℃时，质量损失百分比小于 15%。此外，在纤维素水解反应中表现出较高的催化活性，通过优化反应条件，纳米纤维素的产率可达 45.7%。鱼骨基固体酸催化剂还具有良好的可重复使用性，5 次循环后纳米纤维素的产率为 44.87%。

(2) 在固体酸联合纤维素酶水解微晶纤维素制备纳米纤维素的研究中，探究了不同固体酸与纤维素酶的添加顺序对纳米纤维素产率的影响。在最佳酶解制备纳米纤维素的条件下，固体酸水解所得的纳米纤维素产率为 41.3%，酶解所制得纳米纤维素产率为 27.1%，联合处理组，先固体酸后纤维素酶水解 (SA-E)、固体酸与纤维素酶共同水解 (SA+E)、先纤维素酶后固体酸水解 (E-SA) 所制得的纳米纤维素产率为 73.37%、67.46%、57.21%。证明了 SA-E 处理组与 SA+E 处理组中，固体酸与纤维素酶存在协同作用。在此基础上，通过 XRD 图谱以及傅里叶红外光谱综合分析，初步推断固体酸与纤维素酶的协同作用机理。

(3) 在可食用纳米纤维素薄膜的研究中，制备了纳米纤维素改性的明胶/海藻酸钠复合膜，并对其性能进行了探究。研究表明：当纳米纤维素添加至 6%时，薄膜的拉伸强度提高至 40.12 MPa，可见光透过率下降至 62.4%。此外，纳米纤维素的添加，增强了膜基液中各物质尤其是非极性基质的内聚性，使水分子的路径更加曲折，进而改善薄膜的阻水性能。水蒸汽透过系数下降至 1.246 $\text{g}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ 。

关键词：鱼骨；固体酸；纳米纤维素；可食用薄膜

Abstract

Cellulose is the most abundant renewable resource in nature. With the reduction of fossil resources, the rational utilization of cellulose meets the strategic needs of green and sustainable development in China. The preparation of nanocellulose from cellulose is one of the current research hotspots, widely applied due to its advantages of high specific surface area, high mechanical strength, and good biocompatibility. The most mature research on nanocellulose preparation involves the acid hydrolysis of cellulose and enzymatic hydrolysis of cellulose, with solid acids garnering significant attention due to their rapid separation and recyclability. With the advancement of fish farming technology, the production of fish bones, a by-product of the fishing industry, has significantly increased. Fish bones possess complex pore size information and high adsorption characteristics, yet they are not adequately utilized. Based on this, this study first prepared solid acids using fish bones as raw materials, then explored the mechanism of action of solid acids and cellulases in the joint preparation of nanocellulose. Furthermore, a class of edible nanocellulose films was developed around the produced nanocellulose, as follows:

(1) A groundbreaking fish bone-based solid acid catalyst was innovatively prepared using the carbonation-sulfonation method. This catalyst was then applied to the cellulose hydrolysis reaction to prepare nanocellulose. The results revealed that sulfonation disrupts the microstructure of the catalyst and reduces its BET-specific surface area, but this does not hinder the introduction of acidic groups. The total acid content of the prepared fish bone-based solid acids was 3.76 mmol/g, with a $-SO_3H$ group content of 0.48 mmol/g. Furthermore, the prepared fish bone-based solid acids exhibited excellent thermal stability, with a percentage mass loss of less than 15% at temperatures up to 600°C. They also demonstrated high catalytic activity in the cellulose hydrolysis reaction, with a nanocellulose yield of up to 45.7% under optimized reaction conditions. The fish bone-based solid acid catalyst also showcased remarkable reusability, maintaining a nanocellulose yield of 44.87% after five cycles.

(2) In the study on the preparation of nanocellulose by hydrolysis of microcrystalline cellulose with solid acid combined with cellulase, the team investigated the effects of different sequences of addition of solid acid and cellulase on the yield of nanocellulose. Under the optimal conditions of enzymatic hydrolysis for the preparation of nanocellulose, the yield of nanocellulose obtained from solid acid hydrolysis was 41.3%, the yield of nanocellulose produced by enzymatic hydrolysis was 27.1%, and the yields of nanocellulose produced in the co-treatment group, solid acid followed by cellulase hydrolysis (SA-E), solid acid hydrolyzed together with cellulase (SA+E), and cellulase hydrolyzed by solid acid followed by cellulase hydrolyzed by cellulase (E-SA) were 73.37%, 67.46%, and 57.21%. This clearly demonstrated a synergistic effect between solid acid and cellulase in the SA-E treatment group and the

SA+E treatment group. The team then inferred the synergistic mechanism of solid acid and cellulase through a comprehensive analysis of XRD patterns as well as Fourier infrared spectra.

(3) In the study of edible nanocellulose films, we prepared nanocellulose-modified gelatin/sodium alginate composite films and meticulously studied their properties. The results show that: the addition of nanocellulose, up to 6%, led to a remarkable increase in the film's tensile strength, reaching 40.12 MPa, and a significant decrease in visible light transmittance, down to 62.4%. Moreover, including nanocellulose notably enhanced the cohesion of the substances in the film base liquid, particularly the non-polar matrix, thereby creating a more convoluted path for water molecules and significantly improving the film's water-blocking performance. The water vapor transmission coefficient also decreased substantially to $1.246 \text{ g}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$.

Key words: fishbone; solid acid; nanocellulose; edible film

目录

摘要.....	I
Abstract	II
第 1 章 绪论.....	1
1.1 概述.....	1
1.2 纳米纤维素的研究进展.....	1
1.2.1 纳米纤维素简介.....	1
1.2.2 纳米纤维素的制备.....	2
1.3 碳基固体酸的研究进展.....	4
1.3.1 碳基固体酸的简介.....	4
1.3.2 碳基固体酸的制备方法.....	5
1.4 鱼骨及鱼骨的研究进展.....	8
1.5 可食用膜的研究进展.....	9
1.5.1 可食用膜简介.....	9
1.5.2 纳米纤维素在可食用膜中的应用.....	9
1.6 研究目的与意义.....	10
1.7 研究内容.....	10
1.8 技术路线.....	11
第 2 章 鱼骨固体酸水解纤维素制备纳米纤维素的研究.....	12
2.1 前言.....	12
2.2 试验材料与仪器.....	13
2.2.1 材料与试剂.....	13
2.2.2 仪器与设备.....	13
2.3 实验方法.....	14
2.3.1 固体酸的制备.....	14
2.3.2 纳米纤维素的制备.....	14
2.3.3 固体酸的表征.....	14
2.3.4 纳米纤维素的表征.....	16
2.4 结果与讨论.....	16
2.4.1 CA-T 的 XRD 分析.....	16
2.4.2 CA-T 的 SEM 与 BET 分析.....	17
2.4.3 CA-T 的 FT-IR 分析.....	19

2.4.4 CA-T 的酸官能团分析	20
2.4.5 CA-T 的 TGA 分析	22
2.4.6 纳米纤维素的得率	22
2.4.7 纳米纤维素的 TEM 分析	25
2.4.8 CA-600 的可重复使用分析	25
2.5 本章小结	27
第 3 章 鱼骨固体酸联合纤维素酶制备纳米纤维素的研究	28
3.1 前言	28
3.2 试验材料与仪器	28
3.2.1 材料与试剂	28
3.2.2 仪器与设备	29
3.3 实验方法	29
3.3.1 纳米纤维素的制备	29
3.3.2 纳米纤维素的表征	30
3.4 结果与讨论	31
3.4.1 纳米纤维素的得率分析	31
3.4.3 纳米纤维素的 XRD 分析	33
3.4.4 纳米纤维素的微观形貌分析	35
3.4.5 纳米纤维素的熱重分析	37
3.4.6 纳米纤维素的联合作用机理分析	38
3.5 本章小结	39
第 4 章 可食用纳米纤维素薄膜的制备及其性能的研究	40
4.1 前言	40
4.2 实验材料与仪器	41
4.2.1 材料与试剂	41
4.2.2 仪器与设备	41
4.3 试验方法	42
4.3.1 可食用纳米纤维素薄膜的制备	42
4.3.2 可食用纳米纤维素薄膜性能的测定	42
4.4 结果与讨论	44
4.4.1 薄膜的亲水性能	44
4.4.2 薄膜的透光性能	45
4.4.3 薄膜的红外光谱	46
4.4.4 薄膜的热稳定性能	47

4.4.5 薄膜的机械性能	48
4.4.6 薄膜的微观形貌	49
4.5 本章小结	51
第 5 章 结论与展望	52
5.1 结论	52
5.2 创新点	53
5.3 展望	53
参考文献	54
致谢	66
作者简介	67
导师评阅表	68

缩略词表 Abbreviations

缩略词	英文全称	中文全称
HAP	Hydroxylapatite	羟基磷灰石
SA	Solid acid	固体酸
MC	Microcrystalline cellulose	微晶纤维素
R-SA	Solid acid hydrolysis residue	固体酸水解残留物
R-E	Enzymatic hydrolysis residue	酶水解残留物
NCC	Nanocrystalline cellulose	纳米纤维素晶体
WC	Water content	水分含量
WS	Water-solubility	水溶性
WVP	Water vapor permeance	水蒸气透过率
TS	Tensile-strength	拉伸强度
EAB	Elongation at break	断裂伸长率
GAF	Gelatin sodium alginate composite film	明胶海藻酸钠复合膜

第 1 章 绪论

1.1 概述

随着二十大报告中再次强调“推动绿色发展，促进人与自然和谐共生”。这进一步明确了中国走向现代化的基本要求，而合理高效开发渔业与农林业生物质资源对共同建设“美丽中国”具有重要意义，同时也符合我国能源可持续发展的战略需求。

纤维素是自然界储量最丰富的有机大分子聚合物，主要由多个葡萄糖残基通过 β -1,4糖苷键连接而成，其广泛存在于各类农林作物当中。据统计，全球通过光合作用所生成的纤维素生物质高达每年 1.5×10^{12} 吨，我国每年可开发的纤维素生物质约6亿吨。然而，农林业作物生产加工中仍有大量纤维素被视为废弃物，以直接填埋或焚烧进行处理。纳米纤维素晶体是纤维素衍生的一类新型的高分子材料，主要由纤维素经酸或酶水解所获得。纳米纤维素拥有有机机械强度高、比表面积大以及生物相容性良好等优点，这使得纳米纤维素倍受食品、化学化工，医药、环境等领域学者的广泛关注。

近些年来，随着经济的发展与鱼类养殖技术的进步，我国渔业产值逐年增加^[1]。根据农业农村部渔业渔政管理局2022年全国渔业经济统计数据显示，2022年，全国水产品养殖产量5565.46万吨，同比增长3.17%，其中鱼类养殖产量为2903.04万吨^[2]。尽管近几年来我国水产品总产量大幅度提升，但鱼类加工所产生的副产物利用率却相对较低^[3]。鱼类产业所产生的副产物约占渔获物总量的55% - 65%。这些副产品主要包括未利用的鱼肉^[4]、鱼皮^[5]、鱼骨^[6]内脏以及鱼头^[7]。目前对于鱼产品的开发与研究主要集中在鱼肉，对于这些加工后的副产物主要通过埋在土壤中或直接废弃进行处理。简单粗放的处理方法既浪费了资源，又污染了环境。

本研究正是基于合理高效开发渔业与农林业生物质资源的需求，开展了渔业副产物-鱼骨转化为高附加值材料-固体酸，纤维素高效转化为纳米纤维素的研究。为渔业与农林业生物质的资源化再利用提供新的思路。

1.2 纳米纤维素的研究进展

1.2.1 纳米纤维素简介

随着化石资源的减少和环境问题的日益严重，寻找新的可持续性能源替代品已越来越

越迫切。纤维素作为自然界最丰富的可再生资源。合理利用好纤维素可以满足可持续发展的需求。因此,近年来,通过物理、化学方法将纤维素转化为纳米纤维素、葡萄糖、丙二醇、乳酸等高附加值的平台化学物的研究已经成为当下的研究热点^[8]。

纳米纤维素是纤维素衍生的一类新型的高分子材料^[9]。纳米纤维素根据其粒径大小和制备方法可分为纳米纤维素晶体(CNC)、纳米纤维素纤丝(CNF)以及细菌纳米纤维素(BNC)。纳米纤维素晶体(CNC)主要通过酸或酶水解纤维素获得,具有高结晶度,并表现出长度为直径为4-20 nm,长度为100-500 nm的针状结构^[10]。纳米纤维素纤丝(CNF)主要通过化学和机械处理纤维素制备,其直径为100-1000 nm,长度为几微米^[11]。细菌纳米纤维素(BNC)主要是通过微生物发酵所制备,其直径通常在20-100 nm之间^[12]。由于其具有高比表面积(高达数百平方米每克)、高机械强度(130-150 GPa)、良好的生物相容性和生物降解性等基本物理和化学性质。为此,在增强填料^[13]、光学材料^[14]、导电材料和生物医用材料等领域应用十分广泛^[15]。

1.2.2 纳米纤维素的制备

不同的制备方法会导致纳米纤维素在结构、尺寸和性质上产生差异。目前,制备纳米纤维素研究最为全面,且已实现工业化生产的方法是水解法。水解法分为两类,即酸水解法和酶法^[16]。酸水解法制备纳米纤维素的机理是通过酸性氢离子破坏纤维素的无定型区域,将纤维素打断,从而得到纳米纤维素;酶法制备纳米纤维素则是通过内切葡聚糖酶、外切葡聚糖酶和 β -葡萄糖苷酶的协同作用将无定型区域的 β -1,4糖苷键打开进而得到所需的纳米纤维素^[17]。然而酸水解后期会产生不易回收废液,存在污染环境的问题,酶水解尽管对环境无污染的,但其制备时间较长,效率较低。

1.2.2.1 液体酸水解制备纳米纤维素

酸水解法中常用的液体酸为强酸性的无机酸(硫酸、盐酸、磷酸等)。总所周知,经过纯化处理后的纤维素主要呈细长的纤维状结构,由结晶区和无定形区相互交替排列组成。在液体酸的作用下,无定形区容易被破坏和降解,而结晶区则得以保留,形成了棒状或针状的纳米纤维素。在酸水解过程中,酸浓度与种类、反应的温度以及反应的时间会直接影响纳米纤维素的结晶度、尺寸大小、表面电荷以及机械强度等性质。Henrique等人^[18]以苧麻纤维为原材料,以硫酸水解将其制备成纳米纤维素,研究发现,反应时间和温度对纳米纤维素的性能有着显著的影响,随着反应温度和时间的增加,纳米纤维素的尺寸大小、结晶度以及热稳定性均呈现下降的趋势。Wang等人^[19]以0.3 wt.%硫酸在160°C水解微晶纤维素2 h后制得纳米纤维素,得到的纳米纤维素直径为16-45 nm,长度分布为150-600 nm,纳米纤维素的产率可达15.78%。

在酸水解研究中,使用浓硫酸作为水解纤维素的液体酸最为常见^[20]。此外,硫酸在水解体系中会产生硫酸根离子,这些离子可与纤维素表面的羟基发生酯化反应,生成硫酸酯基。由于这些带负电荷的基团的存在,纳米纤维素在水溶液中可形成稳定的悬浮状态,这是由静电排斥作用所致。液体酸水解法虽然操作简单、反应时间短,但由于其主要采用的是高酸性的无机酸,存在腐蚀反应设备和污染环境的问题。

1.2.2.2 固体酸水解制备纳米纤维素

尽管液体酸制备纳米纤维素已被广泛使用,但由于其存在着一些不可忽视的问题,这与可持续发展和绿色化学的理念不符。为了克服这些缺点,现在出现了一些绿色、环保和可持续的技术,通过使用可回收的固体酸水解生物质原料制备纳米纤维素。迄今为止,已开发出的固体酸催化剂种类繁多,主要有碳基固体酸、分子筛类固体酸、阳离子交换树脂以及杂多酸等^[21-24]。这些固体酸催化剂已被广泛用于水解、酯化和酯交换等有机反应中。其中,碳基固体酸催化剂由于其拥有较高的酸密度,这使得其可以与纤维素的 β -1,4-糖苷键产生强相互作用,进而表现出与液体酸相近的水解性能^[25-29]。为此水解纤维素最佳的固体酸催化剂为碳基固体酸催化剂。

Chen 等人^[30]以稻壳为碳前体制得了一类碳基固体酸,并将其应用于玉米芯的水解糖化中,研究结果表明该类碳基固体酸具有高催化活性,还原糖收率可达 486.53 mg/g,其高效率归因于碳基固体酸上羟基基团、羧基基团以及磺酸基团的协同作用;Wang 等人^[31]以木质素为碳源材料,制备了一类介孔碳基固体酸催化剂。在催化葡萄糖转化为5-羟甲基糠醛(5-HMF)的试验中,该固体酸催化剂表现出良好的催化性能;Zhao 等人^[32]以玉米芯为碳源,经硫酸磺化,四氧化三铁磁化制得了一类磁性碳基固体酸,将其应用于水解微晶纤维素制备纳米纤维素表现成良好的催化性能,纳米纤维素的得率可达 57.68%。

1.2.2.3 酶解制备纳米纤维素

纤维素的水解除了酸水解的方法外,最常用且反应环境温和、操作简便的是酶解法水解纤维素^[33-36]。酶解法主要是利用不同酶之间的协同作用使纤维素的相关化学键发生断裂,进而达到水解的目的。该方法可以在最大限度地保留了纳米纤维素的亲水性^[37-39]。常见的纤维素酶通常由三种不同的酶组成,包括内切葡聚糖酶、外切葡聚糖酶和 β -葡萄糖苷酶^[40]。内切葡聚糖酶主要用于切割纤维素非结晶区域的 β -1,4糖苷键;外切葡聚糖酶则切割纤维素纤维的还原端或非还原端的糖苷键,生成纤维二糖; β -葡萄糖苷酶负责将这些纤维二糖降解为单个的葡萄糖分子^[41]。与酸解反应不同的是,酶解所得产物的理化性质不仅受底物浓度,反应时间和温度的影响,还与 pH 值相关。目前,酶解法制备纳米纤维素的工艺尚不能大规模工业化^[42,43],在酶的种类以及工艺条件的选取等方面

仍旧依靠于纤维素酶完全水解工艺的经验,这也导致酶法制备纳米纤维素的产量往往较低^[44]。

Chen 等人^[35]以棉浆纤维为原材料,采用不同酶浓度的纤维素酶水解制备纳米纤维素。实验结果表明,较低纤维素酶浓度,所得到的纳米纤维素粒径较大,长度为 250-900 nm、宽度为 30-45 nm;然而,随着纤维素酶浓度的增加,水解产物中会逐渐出现颗粒状纳米纤维素,当纤维素酶浓度达到最高时,所有的纳米纤维素均呈颗粒状。该团队又对纸浆采用纤维酶水解制备纳米级纤维素,实验结果表明,酶解纸浆纤维可生成平均粒径约为 30 nm 的球形纳米纤维素。将纤维素酶与木聚糖酶按 9:1 的比例混合,所得的复合酶表现出良好的水解性能,复合酶浓度为 20 μmL ,即可得到 13.6%的纳米纤维素,水解性能远高于高浓度的单一纤维素酶。混合酶正协同作用可能是由于纤维素微纤维上的半纤维素的酶解有利于纤维素酶中内切葡聚糖酶对微纤维的切割和分裂。

1.2.2.4 其他方法制备纳米纤维素

除了水解法制备纳米纤维素外还有高压均质法^[45, 46]、研磨法^[47, 48]、冷冻粉碎法^[49, 50]、超声法^[51, 52]等。高压均质法是通过在高压环境下,利用均质机的小孔径喷嘴反复处理纤维素,进而获得高压冲击力和流体剪切力,使纤维素破碎形成纳米级别的纤维素^[53],研磨法的机理是在高转速条件下,将纤维素悬浮液置于磨盘进行研磨,通过高速剪切和摩擦使纤维细胞壁脱落、纤维之间的氢键断裂,从而得到所需的纳米纤维素^[54, 55];冷冻粉碎法则是通过将纤维素在超低温冻结成冰,纤维素因结冰膨胀使得其结构被撑开,在粉碎刀片的快速剪切下,具有一定刚性的纤维素会破碎进而形成纳米纤维素^[49];超声波法是超强度超声波会在液相中引起空化效应,产生强劲的振动能量和波动,这会导致纤维素的网络结构破坏,氢键断裂^[52]。

1.3 碳基固体酸的研究进展

1.3.1 碳基固体酸的简介

在催化领域,酸催化是化学工业中应用最广泛的催化方法之一。传统的酸催化主要依靠硫酸、硝酸或盐酸等液态酸来催化各种反应。然而,使用传统的液态酸会带来潜在的问题,例如反应设备的腐蚀、产品分离的挑战、环境污染物的排放以及与废物处理相关的高成本。这些缺点与绿色化学的原理相矛盾^[56, 57]。与液体酸相比,固体酸具有耐高温、易分离、污染低、可重复使用等优点。用固体酸代替液态酸的已成为大势所趋^[58-60]。

碳基固体酸是固体酸催化剂中的一类新型高效催化剂,其主要是通过碳基材料上引入酸性基团而形成^[61]。与其他固体酸催化剂相比,该类催化剂具有以下几大优势:(1)

酸性位点种类丰富,如磺酸基、羟基以及羧基等;(2)碳基骨架可修饰性高,可通过电子基团来控制酸性位点的酸度;(3)生物相容性良好,与金属基催化剂相比可减少有毒物质的残留;(4)价廉易得、催化活性高、易回收利用以及对设备腐蚀性低^[62-64]。

与此同时,由于大多数的生物质废弃物具有较高的碳含量,使得其成为制备碳基固体酸催化剂的理想原材料。此外,利用生物质基催化剂替代金属基催化剂有利于减少农牧行业废弃物的处理问题,同时还能提高废弃物的资源化利用率。目前,用于制备碳基催化剂的碳前体主要为农林类加工副产物,如玉米芯、竹子、咖啡渣、橘子皮、稻壳、牛粪等^[65-70]。低成本的农林类生物质废弃物不仅碳含量高、无毒、无腐蚀性、可生物降解,而且在制备碳基固体酸的过程中大都不需要任何预处理^[71, 72]。为此,对于碳基固体酸的研究受到了广泛的关注。

1.3.2 碳基固体酸的制备方法

不同的制备方法会导致碳基固体酸的物理和化学性质发生变化,这主要是因为不同的制备方法会导致碳基固体酸催化剂在形貌结构、碳孔隙密度、孔径大小以及起催化作用的酸性基团在碳基上面结合的紧密程度发生变化,从而影响碳基固体酸催化剂的性能和酸度^[73-75]。碳基固体酸的制备方法主要由碳化和磺化所构成。目前,磺化过程大都采用浓硫酸、芳基磺酸和卤代磺酸对碳基材料进行改性。碳化过程一般分为两个阶段:一是在低温下对生物质进行脱水、脱羧、脱氢,以脱除挥发性成分;然后随着温度的升高,大量的碳氢化合物通过裂解、缩聚等反应转化为固体物质和挥发性气体。挥发性物质通过惰性气流除去。随着挥发性物质(H_2O 、 CO_2 、 CH_4 、 CO 等)的去除,碳含量逐渐增加,最终生成碳基材料。目前,碳基固体酸的制备方法主要为:一步法、两步法和精确靶向法(水热法和模板法)。

1.3.2.1 一步法制备碳基固体酸

一步法是将碳化与磺化过程同时进行,达到碳化与磺化一步完成的目的。该方法的优点在于简化了工艺步骤,减少碳基固体酸制备的时间,降低材料成本^[76, 78]。最早提出该方法的是 Hara 等^[79],他们首先将萘与浓硫酸进行混合,而后将混合物置于反应器中碳化 15 h,最后得到酸量高达 4.9 mmol/g 的酸性碳基材料。经检测分析,发现磺酸基团与芳香碳原子相结合。在应用于催化乙酸乙酯合成的反应中,该类材料表现出远高于传统固体酸-全氟磺酸树脂的催化性能。

Kang 等^[80]以造纸过程中的副产物红液固体(主要有机成分是木质素磺酸盐的一种酚类高分子聚合物)为碳前体,浓硫酸为磺化试剂,在圆底烧瓶中以 200℃ 的油浴混合加热 12 h,获得酸性基团($-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$)密度为 0.74 mmol/g、