

文章编号:0254-0096(2018)09-2678-07

响应面法对磁性碳基固体酸催化剂的 制备工艺优化研究

张续成^{1,2}, 亓 伟², 徐 艳³, 庄新姝², 马隆龙², 袁振宏^{2,4}

(1. 中国科学技术大学工程科学学院, 合肥 230000; 2. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640; 3. 长沙理工大学化学与生物工程学院, 长沙 410004; 4. 生物质能源河南省协同创新中心, 郑州 450002)

摘 要: 为使磁性碳基固体酸催化剂具有更好的催化活性和水热稳定性, 利用响应面法对其制备工艺进行优化, 以催化玉米芯水解所得的木糖得率为评价指标, 选取碳化温度、碳化时间、磺化温度和磺化时间 4 个显著影响的因素, 设计四因素三水平 Box-Behnken 试验, 考察各因素对制备催化剂的影响, 并确定最优制备工艺条件。实验结果表明, 建立的二次多项式数学模型显著性较高 ($p=0.0003$), 相关系数 $R^2=0.8839$, 对实验结果具有较好的预测性。在优化的基础上确定磁性固体酸催化剂的最佳制备工艺条件为: 碳化温度 455 °C、碳化时间 4.8 h、磺化温度 107 °C 和磺化时间 10.0 h。在此条件下制备的磁性固体酸催化剂催化水解玉米芯所得木糖的得率为 39.35%, 与模型预测值 38.73% 有 1.60% 的误差, 说明用此模型来优化磁性固体酸催化剂的制备工艺是合理的。同时, 将制备的磁性固体酸催化剂与 SBA-15、HZSM-5、Amberlyst-15 这 3 种常见固体酸催化剂对催化玉米芯水解的木糖得率进行比较, 结果表明, 磁性固体酸催化剂的活性最高, 研究价值突出。通过研究, 明确制备过程中各因素对磁性碳基固体酸催化剂催化活性和水热稳定性的影响情况, 可为后续催化剂设计、改性、载体选择等方面提供理论依据和实验基础。

关键词: 生物质; 水解; 催化剂; 固体酸; 玉米芯

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

目前, 木质纤维素的主要利用方式是水解糖转化为单糖类物质, 以此为基础, 再经化学、生物等途径转化成高附加值产品(如燃油、燃气、大宗发酵产品、液体生物燃料、单糖晶体等重要的工业原料)^[1-3]。20 世纪 40 年代, 德国就开始稀酸催化水解木材的研究^[4], 但由于反应器材料的限制, 使得酸浓度和反应温度局限在 0.5%~2.0% 和 170~200 °C, 水解效率较低。随着技术及研究的进展, 发现了有机酸、酶等高效催化剂, 但催化剂价格高、回收困难、重复利用率低制约了催化剂的大规模应用^[5]。固体酸催化剂可与最终产物进行物理分离且能重复使用, 与液态酸相比可有效减少后续处理成本及环境压力, 从而受到研究者广泛关注^[6]。

在 2008 年, Rinaldi 等^[7]首次以大孔磺酸树脂 Amberlyst-15 作为催化剂催化水解纤维素, 其转化率可达 30%, 催化剂可重复回收利用 3 次以上且催化活性变化不大。磁性固体酸催化剂作为一类具有磁响应特性的固体酸催化剂, 不仅具有复合材料的优异特性而且还具有不同于常规固体酸催化剂的优异催化活性, 具有磁学分离特性, 解决了大部分固体酸催化剂难回收的问题^[8,9]。

本研究通过制备及改性 Fe_3O_4 颗粒, 以葡萄糖为原料, 制备核壳结构的磁性固体酸催化剂, 以催化玉米芯水解所得的木糖得率为评价指标, 选取碳化温度、碳化时间、磺化温度和磺化时间 4 个显著影响的因素, 设计四因素三水平 Box-Behnken 试验, 考察各因素对制备催化剂的影响, 并确定最优制备工艺条件, 为后续催化剂的设计、改性、载体选择等方面提供理论依据及实验基础。

收稿日期: 2016-05-31

基金项目: 国家自然科学基金(21376241; 51561145015); 广东省重点基金(2015A030311022)

通信作者: 亓 伟(1982—), 男, 博士、副研究员、硕士生导师, 主要从事生物质能源化工方面的研究。qiwei@ms.giec.ac.cn

1 实验材料仪器和方法

1.1 实验材料仪器

材料: $C_6H_{12}O_6$ 、 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 C_2H_6O 、 $C_2H_4O_2$ 、 $NaOH$ 、 H_2SO_4 、 $C_{17}H_{33}CO_2Na$ 均为分析纯, 购自广州化学试剂厂; 玉米芯取自山东省, 粉碎过筛 80 目。

仪器: 高温管式炭化炉(附 N_2 管路, 自制); 集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101-S, 巩义市英峪予华仪器厂); 机械搅拌高压反应釜(SZCL-4, 上海耀特仪器设备有限公司); 高效液相色谱仪(Waters2498, 岛津)。

1.2 催化剂制备方法

1.2.1 磁性颗粒 Fe_3O_4 的制备

磁性颗粒 Fe_3O_4 的制备采用共沉淀法^[10,11], 将 Fe^{3+} (0.12 mol/L) 和 Fe^{2+} (0.08 mol/L) 2 种盐溶于 200 mL 蒸馏水中, 混合均匀, 恒温水浴的同时滴加 $NaOH$ 溶液, 使混合溶液的 pH 值约为 11, 继续搅拌并加入 40 mL 无水乙醇, 静置一段时间后, 可观察到黑色的磁性小颗粒。然后加入 45 mL 乙酸调节溶液的 pH 值约为 5, 同时加入阴离子表面活性剂油酸钠(0.05 mol/L)进行表面改性, 反应一定时间后, 利用外来磁铁吸附沉淀, 沉淀物经多次无水乙醇和去离子水洗涤, 干燥煅烧得到 Fe_3O_4 磁性粉体^[12-16]。

1.2.2 磁性碳材料 Fe_3O_4/C 的制备

将上述磁性颗粒 Fe_3O_4 充分研磨, 然后将一定质量比的无水葡萄糖和磁性颗粒 Fe_3O_4 混合均匀, N_2 气氛下恒温碳化, 冷却至室温, 得到磁性碳材料 Fe_3O_4/C ^[17]。

1.2.3 磁性固体酸 $Fe_3O_4/C-SO_3H$ 的制备

取上述步骤的碳材料在浓硫酸中磺化, 最后得到磁性固体酸催化剂^[18]。

1.2.4 磁性固体酸 $Fe_3O_4/C-SO_3H$ 的酸量测定

催化剂的表面酸量通过酸碱中和滴定法进行测定: 将 0.250 g 催化剂加入 30 mL, 0.05 mol/L 的 $NaOH$ 溶液中, 混合物在室温下超声 60 min, 使催化剂表面的 H^+ 和 OH^- 充分反应。将混合液离心后, 取 10 mL 上清液用 0.05 mol/L 的 HCl 溶液滴定, 计算出磁性固体酸的酸量。

1.3 催化剂水解木质纤维素实验

1.3.1 催化剂水解实验

称取 1.0 g 上述方法制备的磁性固体酸催化剂和 0.5 g 玉米芯(80 目), 混合均匀, 放入机械搅拌高压反应釜, 加入 50 mL 蒸馏水, 在 160 $^{\circ}C$ 下反应 16 h, 用高效液相色谱仪测出水解液中木糖的含量^[19]。

1.3.2 木糖得率的测定

反应后经高效液相色谱仪检测分析木糖含量, 水解木质纤维素产物木糖得率的计算公式^[20]为:

$$R_x = \frac{M_x}{M_0} \times 100\%$$

式中, R_x ——木糖得率; M_x ——水解液中木糖的物质的量; M_0 ——初始加入的玉米芯中所含木糖的物质的量。

1.4 响应面实验设计

在前期试验研究的基础上, 综合单因素试验结果, 选择碳化温度、碳化时间、磺化温度和磺化时间 4 个因素作为自变量, 催化玉米芯水解所得木糖得率为响应值, 设计响应面试验, 如表 1 所示。

表 1 响应面设计试验因素及水平

Table 1 Factors and levels used for response surface design

因素	水平		
	-1	0	1
$A/^{\circ}C$	350	450	550
B/h	1	4	7
$C/^{\circ}C$	50	100	150
D/h	5	9	13

2 结果与讨论

2.1 响应面法试验结果

根据 Box-Behnken 模型, 采用 Design-expert 8.0.6 Trial 软件分析, 建立响应面模型, 试验设计及反应结果见表 2。对表中数据进行分析拟合, 得到该磁性固体酸催化剂催化水解木质纤维素所得木糖得率(R)对碳化温度(A)、碳化时间(B)、磺化温度(C)、磺化时间(D)的二次多元回归方程:

$$R = 38.19 + 0.59A + 1.21B + 0.068C + 2.29D + 0.27AB + 0.029AC + 0.030AD + 1.68BC - 1.32BD + 0.25CD - 2.70A^2 - 2.40B^2 - 1.59C^2 - 2.58D^2$$

表2 响应面分析实验设计及结果

Table 2 Response surface design experimental and results

实验编号	A	B	C	D	木糖得率 $R/\%$
1	0	-1	0	1	30.38
2	0	0	0	0	38.28
3	0	0	0	0	38.56
4	1	0	0	1	35.21
5	0	-1	-1	0	34.13
6	1	1	0	0	35.59
7	0	0	-1	-1	30.87
8	-1	0	0	1	33.22
9	0	1	-1	0	34.26
10	0	1	0	1	35.60
11	0	0	1	1	36.50
12	-1	0	1	0	34.67
13	0	0	0	0	38.13
14	0	1	0	-1	32.22
15	-1	-1	0	0	29.93
16	0	1	1	0	37.25
17	1	0	0	-1	32.12
18	0	0	0	0	38.02
19	-1	0	-1	0	34.79
20	-1	0	0	-1	30.31
21	-1	1	0	0	33.32
22	0	0	0	0	37.95
23	1	0	-1	0	34.62
24	0	0	-1	1	35.15
25	1	0	1	0	34.61
26	0	0	1	-1	31.21
27	1	-1	0	0	31.15
28	0	-1	0	-1	29.73
29	0	-1	1	0	30.40

2.2 模型分析

为进一步确定 A 、 B 、 C 、 D 这 4 个因素对木糖得率的影响程度,对回归模型进行方差分析,结果见表 3。概率 p 值越小,相应变量的显著程度越高。在本实验中,模型显著性校验 $p < 0.05$,表明该模型具有统计学意义。由表 3 可知其自变量一次项 B 、 D ,二次项 A^2 、 B^2 、 D^2 差异极显著,自变量二

次项 BC 、 C^2 差异显著。此模型 $p = 0.0003 < 0.01$,响应面回归模型达到极显著水平,失拟项 $p = 0.0012 < 0.01$,达到极显著水平,其校正决定系数 $R^2 = 0.8839$,模型拟合度好,因此该回归方程的模型成立。

由上表 3 可知,在一次项中,磺化时间 D 的影响最大($p < 0.0001$),达到极显著水平。在二次项中,碳化温度 A^2 达到极显著水平($p = 0.0002 < 0.01$),磺化时间 B^2 达到极显著水平($p = 0.0005 < 0.01$),磺化温度 C^2 达到显著水平($p = 0.0102 < 0.05$),磺化时间 D^2 达到极显著水平($p = 0.0003 < 0.01$)。在交互项中,磺化时间和磺化温度的交互项 $BC(p = 0.0278 < 0.05)$ 达到显著水平。而 $A(p = 0.1543)$ 、 $C(p = 0.8663)$ 、 $AB(p = 0.7035)$ 、 $AC(p = 0.9673)$ 、 $AD(p = 0.9659)$ 、 $BD(p = 0.0743)$ 、 $CD(p = 0.7168)$ 对催化剂性能的影响不显著($p > 0.05$)。

2.3 响应面分析

从响应面图形的曲线走势情况可看出各因素之间相互作用的影响,走势越陡,影响越显著;走势越平滑,影响越小。图 1 为各因素之间相互影响的响应面图。

由图 1c、图 1e、图 1f 可看出,在磺化时间方向上,响应面曲线的走势相对于磺化温度、磺化时间、磺化温度上明显变陡,说明磺化时间的影响效应大于磺化温度、磺化时间、磺化温度。例如在图 1e 中,磺化时间一定时,木糖得率随磺化时间的增加先增大再减小,变化幅度较大;而当磺化时间一定时,木糖得率也是随磺化时间的增加先增大再减小,但变化幅度比磺化时间小,证实了 D 因素对催化剂的影响比 B 因素更大。由图 1a、1d 可看出,在磺化时间方向上,响应面曲线的走势相对于在磺化温度、磺化温度上明显变陡,说明磺化时间的影响效应大于磺化温度、磺化温度。例如在图 1a 中,磺化时间一定时木糖得率随磺化温度的变化幅度比磺化温度一定时木糖得率随磺化时间的变化幅度大;证实了 B 因素对催化剂的影响比 A 因素大。由图 1b 可以看出,在磺化温度方向上,响应面曲线的走势相对于在磺化温度上明显变平滑,说明磺化温度的影响效应大于磺化温度。综上可得,影响催化剂催化活性的主次因素为: $D > B > A > C$ 。

表3 回归模型方差分析

Table 3 ANOVA for regression model

变异来源	均方和	自由度	均方	F值	$p>F$	级别
模型	198.66	14	14.190	7.6100	0.0003	**
A-A	4.23	1	4.230	2.2700	0.1543	—
B-B	17.54	1	17.540	9.4000	0.0084	**
C-C	0.055	1	0.055	0.0290	0.8663	—
D-D	63.16	1	63.160	33.8700	<0.0001	**
AB	0.28	1	0.280	0.1500	0.7035	—
AC	0.01	1	0.010	0.0017	0.9673	—
AD	0.01	1	0.010	0.0019	0.9659	—
BC	11.23	1	11.230	6.0200	0.0278	*
BD	6.94	1	6.940	3.7200	0.0743	—
CD	0.26	1	0.260	0.1400	0.7168	—
A ²	47.33	1	47.330	25.3900	0.0002	**
B ²	37.47	1	37.470	20.0900	0.0005	**
C ²	16.44	1	16.440	8.8200	0.0102	*
D ²	43.10	1	43.100	23.1200	0.0003	**
残差	26.10	14	1.860	—	—	—
失拟项	25.87	10	2.590	43.6500	0.0012	**
纯误差	0.24	4	0.059	—	—	—
总和	224.77	24	—	—	—	—

注：**: $p<0.01$,差异极显著;*: $p<0.05$,差异显著。

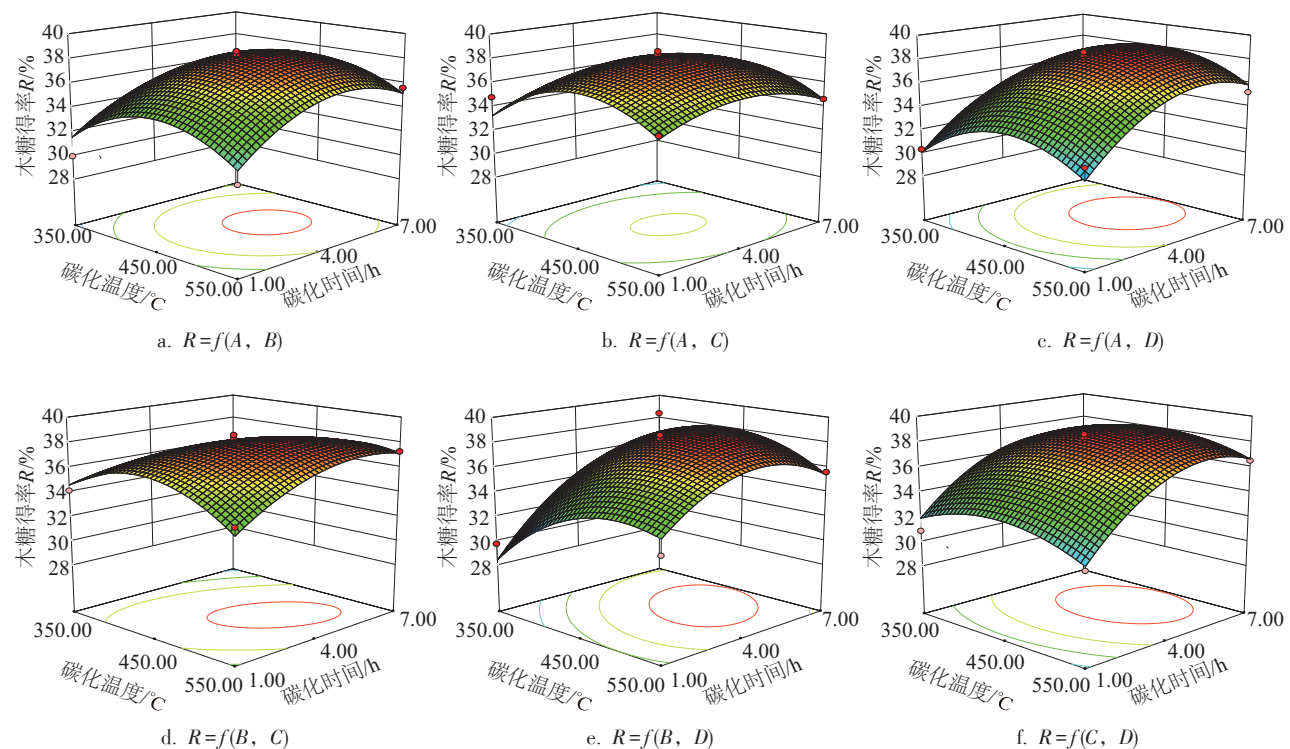


图1 各因素之间相互影响的响应面图

Fig. 1 Interaction between four factors with response surface

2.4 优化与验证

利用响应面设计实验,根据 Box-Behnken 的中心组合实验设计原理,选择对木糖得率有显著影响的四个因素:碳化温度、碳化时间、磺化温度和磺化时间的四因素三水平的响应面分析试验,最终得到的最佳工艺是:碳化温度 455 ℃、碳化时间 4.8 h、磺化温度 107 ℃、磺化时间 10.0 h,木糖得率 38.73%。采用最优工艺进行 3 次验证试验,所得到的木糖得率分别为 39.92%、37.79%、40.33%,所得平均值为 39.35%,与理论预测值 38.73%偏差 1.60%,说明此模型预测的结果稳定合理,具有一定的参考价值。

2.5 催化剂对比实验

本实验还选择常用的 3 种固体酸催化剂:SBA-15^[21]、HZSM-5^[22]、Amberlyst-15^[7],详情如表 4。用此 3 种固体酸催化剂在相同水解条件下催化水解玉米芯,结果如图 2,从图中可看出,磁性固体酸催化剂的催化效果最好,远高于 SBA-15、HZSM-5 及 Amberlyst-15 固体酸催化剂,并且磁性固体酸的回收方便,重复使用性好,一次回收率达到 90%,可重

表 4 不同固体酸催化剂的比较

Table 4 Comparison of different solid acid catalyst

催化剂	功能官能团	酸量/mmole·g ⁻¹
Fe ₃ O ₄ /C-SO ₃ H	—SO ₃ H	1.70
SBA-15	—SO ₃ H	0.56 ^a
HZSM-5	—SO ₃ H	0.51 ^b
Amberlyst-15	—SO ₃ H	4.60 ^c

注:a、b、c 均为文献中给出的酸量,与实测值误差小于 1%。

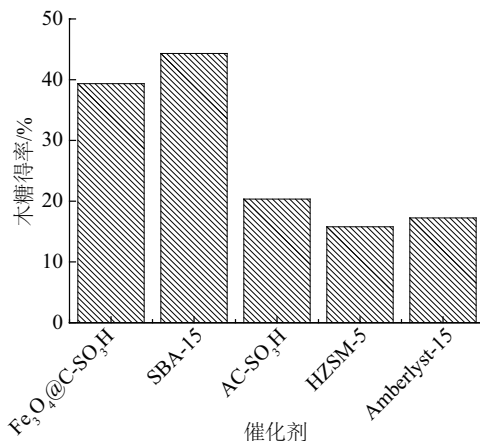


图 2 4 种固体酸催化剂相同条件催化玉米芯效果对比

Fig. 2 Same conditions of four solid acid catalytic effect of corncob

复使用 3~5 次,这是因为磁性固体酸中含有大量 Fe₃O₄。说明此方法制备的磁性固体酸催化剂具有较高的催化活性,有一定的实用性。

3 结 论

在前期单因素实验的基础上,确定催化水解玉米芯木糖得率响应面试验设计的最优条件为碳化温度 455 ℃、碳化时间 4.8 h、磺化温度 107 ℃、磺化时间 10.0 h,实际值 39.35%与预测值 38.73%偏差 1.60%;通过响应面实验的方差分析可知,影响催化剂催化活性的主次因素为:磺化时间>碳化时间>碳化温度>磺化温度;通过与 SBA-15、HZSM-5 和 Amberlyst-15 这 3 种常用的传统固体酸催化剂进行对比实验研究,证明本实验制备的磁性催化剂的催化活性远高于上述三者,且回收方便,回收率高;通过本文的研究,可为后续催化剂设计、改性、载体选择等方面提供理论依据和实验基础。

[参考文献]

- [1] 王风芹,汪媛媛,谢 慧,等. 木质纤维素水解糖制取的研究进展[J]. 纤维素科学与技术, 2013, 21(1): 62—69.
- [1] Wang Fengqin, Wang Yuanyuan, Xie Hui, et al. Progress in monosaccharide production from lignocelluloses[J]. Journal of Cellulose Science and Technology, 2013, 21(1): 62—69.
- [2] 刘婉玉, 亓 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.
- [2] Liu Wanyu, Qi Wei, Zhou Jinsong, et al. Research progress in cellulose hydrolysis by carbonaceous solid acid[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2015, 35(1): 138—144.
- [3] 亓 伟, 王 闻, 王 琼, 等. 木质纤维素预处理技术及其机理研究进展[J]. 新能源进展, 2013, (2): 150—158.
- [3] Qi Wei, Wang Wen, Wang Qiong, et al. Review on the pretreatment method and mechanism of lignocellulose [J]. Journal of Circuits and Systems, 2013, (2): 150—158.
- [4] Faith W L. Development of the scholler process in the United States [J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1945, 37: 9—11.
- [5] 亓 伟, 张素平, 王 展, 等. 生物质酸催化两步水

- 解反应的研究[J]. 太阳能学报, 2012, 33(8): 1257—1262.
- [5] Qi Wei, Zhang Suping, Wang Zhan, et al. Study on the two-stage hydrolysis of biomass using acid as catalyst [J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2012, 33(8): 1257—1262.
- [6] 王 鹏, 王建设, 宋成盈, 等. 核桃壳碳基固体酸催化合成丁二酸二异丙酯[J]. *染料与染色*, 2014, (2): 30—33.
- [6] Wang Peng, Wang Jianshe, Song Chengying, et al. Synthesis of diisopropyl succinate catalyzed by walnut shell carbon-based solid acid [J]. *Dyestuffs and Coloration*, 2014, (2): 30—33.
- [7] Rinaldi R, Palkovits R, Schüth F. Depolymerization of cellulose using solid catalysts in ionic liquids [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, 47: 8047—8050.
- [8] 王华瑜, 张长斌, 贺 泓, 等. 磁性碳基磺酸化固体酸催化剂的制备及其催化水解纤维素[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(7): 1873—1878.
- [8] Wang Huayu, Zhang Changbin, He Hong, et al. Preparation of magnetic sulfonated carbon-based solid acid catalysts for the hydrolysis of cellulose [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(7): 1873—1878.
- [9] 李 适, 李明慧, 翟尚儒, 等. 磁性固体酸的设计制备及其催化应用[J]. *化学进展*, 2013, (Z1): 233—247.
- [9] Li Shi, Li Minghui, Zhai Shangru, et al. Designed synthesis and catalytic applications of magnetic solid acids [J]. *Progress in Chemistry*, 2013, (Z1): 233—247.
- [10] 涂军令, 徐勇军, 定明月, 等. Fe_3O_4 纳米催化剂的制备及其 F-T 合成性能研究[J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(7): 839—845.
- [10] Tu Junling, Xu Yongjun, Ding Mingyue, et al. Preparation of nano-structured Fe_3O_4 catalysts and their performance in fischer-tropsch synthesis [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(7): 839—845.
- [11] 宋丽贤, 卢忠远, 廖其龙. 双微乳液法制备纳米磁性 Fe_3O_4 粉体的研究[J]. *功能材料*, 2005, 36(11): 1762—1764.
- [11] Song Lixian, Lu Zhongyuan, Liao Qilong, et al. Study on preparation of magnetic Fe_3O_4 nano-particle with double micro-emulsion [J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(11): 1762—1764.
- [12] 任欢鱼, 庄 虹, 刘勇健. Fe_3O_4 纳米颗粒的表面改性[J]. *化学研究*, 2003, 14(1): 11—13.
- [12] Ren Huanyu, Zhuang Hong, Liu Yongjian. Surface modification of Fe_3O_4 nanoparticles [J]. *Chemical Research*, 2003, 14(1): 11—13.
- [13] 李冬梅, 徐光亮, 熊 坤, 等. 微波水热法制备超顺磁性 Fe_3O_4 纳米粒子[J]. *化工进展*, 2008, 27(7): 1056—1060.
- [13] Li Dongmei, Xu Guangliang, Xiong Kun. Preparation of superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticle by microwave hydrothermal method [J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 27(7): 1056—1060.
- [14] 秦昆华, 马文石. 纳米 Fe_3O_4 磁性粒子的制备及其表面改性研究进展[J]. *中国粉体技术*, 2008, 14(2): 59—63.
- [14] Qin Kunhua, Ma Wenshi. Research progress on preparation and surface modification of Fe_3O_4 magnetic nano-particles [J]. *China Powder Science and Technology*, 2008, 14(2): 59—63.
- [15] 林本兰, 沈晓冬, 崔 升. 油酸修饰纳米 Fe_3O_4 的制备及其表征[J]. *兵器材料科学与工程*, 2006, 29(1): 70—72.
- [15] Lin Benlan, Shen Xiaodong, Cui Sheng. Preparation and characterization of Fe_3O_4 nanoparticle coated with oleic acid [J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2006, 29(1): 70—72.
- [16] 余宗宝, 吴雪莲, 任丽宏, 等. 油酸包覆 Fe_3O_4 纳米粒子的红外光谱研究[J]. *兵器材料科学与工程*, 2008, 31(5): 69—71.
- [16] Yu Zongbao, Wu Xuelian, Ren Lihong, et al. Infrared spectroscopic study of Fe_3O_4 nanoparticles coated by oleic acid [J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2008, 31(5): 69—71.
- [17] Zhang Xiaochen, Wang Min, Wang Yehong, et al. Nanocoating of magnetic cores with sulfonic acid functionalized shells for the catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014, 35(5): 703—708.
- [18] Zhang Fan, Fang Zhen, Wang Yitong. Biodiesel production direct from high acid value oil with a novel magnetic carbonaceous acid [J]. *Applied Energy*, 2015, 155: 637—647.
- [19] Lai Daming, Deng Li, Li Jiang, et al. Hydrolysis of cellulose into glucose by magnetic solid acid [J]. *Chemosuschem*, 2011, 4(1): 55—58.
- [20] Hu Lei, Lin Lu, Wu Zhen, et al. Chemocatalytic hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid

- catalysts[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 174-175(22): 225—243.
- [21] Lai Daming, Deng Li, Guo Qingxiang, et al., Hydrolysis of biomass by magnetic solid acid[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 3552—3557.
- [22] Cai Haile, Li Changzhi, Wang Aiqing, et al. Zeolite-promoted hydrolysis of cellulose in ionic liquid, insight into the mutual behavior of zeolite, cellulose and ionic liquid [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2012, 123-124: 333—338.

OPTIMIZATION OF PREPARATION FOR MAGNETIC CARBON-BASED SOLID ACID CATALYST WITH RESPONSE SURFACE METHOD

Zhang Xucheng^{1,2}, Qi Wei², Xu Yan³, Zhuang Xinshu², Ma Longlong², Yuan Zhenhong^{2,4}

(1. School of Engineering Sciences, University of Science and Technology of China, Hefei 230000, China;

2. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;

3. School of Chemistry and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410004, China;

4. Collaborative Innovation Center of Biomass Energy, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In order to obtain a magnetic carbon-based solid acid catalyst of higher catalytic activity during the corncob hydrolysis process, the response surface method was used to optimize the preparation process. The yield of xylose was used to optimize the preparation process and four factors, carbonization temperature, carbonization time, sulfonation temperature and sulfonation time, were chosen as the significant factors. A four-factor and three-level Box-Behnken experiment was designed to examine the effect of various factors on the catalyst preparation and determine the optimal preparation conditions. The experimental result showed that the quadratic polynomial mathematical model is significantly higher ($P=0.0003$). The correlation coefficient $R^2=0.8839$, so the experimental results has a good predictability. The optimized preparation conditions were as follows: 455 °C of carbonization temperature, 4.8 h of carbonization time, 107 °C of sulfonation temperature, 10.0 h of sulfonation time and 39.35% of xylose yield was obtained under the preparation conditions, and only 1.60% error with the 38.73% of prediction results, which indicated that the model is credible to optimize the preparation process of magnetic solid acid catalyst. Simultaneously, the catalyst is compared with SBA-15, HZSM-5, and Amberlyst-15 by catalyzing the hydrolysis of corncob and the results showed that the magnetic solid acid catalyst has the highest activity and the most prominent research value. The effect of various factors on catalyst activity is determined in this study, and which provide a theoretical basis and experimental foundations to the subsequent catalyst design, modification and carriers chosen.

Keywords: biomass; hydrolysis; catalyst; solid acid; corncob