秸秆炭基固体酸的一步溶剂热法制备及表征

王 璐[1*],蒋云霞[2],顾卫兵[2]
(1.南通职业大学,江苏 南通 226007; 2.南通科技职业学院,江苏 南通 226007)

摘要:以秸秆为原料,采用一步溶剂热法制备秸秆炭基固体酸,考察了制备条件对其表面酸浓度的影响,并通过 N_2 吸附-脱附、XRD、FT-IR、SEM、EDS、TGA 和 DCS 等手段对秸秆炭基固体酸进行了表征。结果表明,当 2.0 g 秸秆与 60 mL 浓硫酸在温度为 200℃条件下反应 12 h,所得的秸秆炭基固体酸表面酸浓度达 1.01 mmol/g,比表面积和总孔容分别为 1 567.4 m^2/g 和 0.75 cm^3/g。秸秆炭基固体酸为经过不完全炭化和磺化过程生成的磺酸基负载型芳香族炭结构化合物,在 260℃以下具有良好的热稳定性。

关键词:秸秆;固体酸;溶剂热法
中图分类号:TQ426 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2018)02-0123-04
DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.02.029

Preparation of straw charcoal-based solid acid via one-step solvothermal method and characterization

WANG Lu[1*], *JIANG Yun-xia*[2], *GU Wei-bing*[2]
(1.Nantong Vocational University, Nantong 226007, China;
2.Nantong College of Science and Technology, Nantong 226007, China)

Abstract: Straw charcoal-based solid acid is synthesized via one-step solvothermal method using wheat stalk as raw materials.The effects of preparation conditions on the surface acid concentration of solid acid are investigated.The straw charcoal-based solid acid is characterized by N_2 adsorption-desorption, XRD, FTIR, SEM, EDS, TGA and DSC. The surface acid concentration of straw charcoal-based solid acid reaches 1.01 mmol·g^{-1} and the BET specific surface area and total pore volume are 1 567.4 $m^2 \cdot g^{-1}$ and 0.75 $cm^3 \cdot g^{-1}$ respectively when 2.0 g of wheat stalk has reacted with 60 mL of H_2SO_4 at 200℃ for 12 h.It is speculated that the as-prepared solid acid is a sulfo group loaded aromatic carbon structure compound formed through incomplete carbonization and sulfonation. Moreover, the straw charcoal-based solid acid has considerable heat stability below 260℃.

Key words: straw; solid acid; solvothermal method

利用糖类化合物经不完全碳化再磺化制备的具有较高活性的含磺酸基的炭基固体酸引起了国内外学者的关注[1]。随后,采用不同碳源制备炭基固体酸催化剂的研究得以长足发展。碳源可以是糖类化合物,也可以是芳香族化合物、生物质及其衍生物[2]。其中,以生物质为碳源制备炭基固体酸不仅成本低廉,还能实现废物利用,所得固体酸的催化活性较高。吴学华等[3]以慈竹为炭源,经炭化-磺化制备新型碳基固体强酸催化剂,催化油酸与甲醇的酯化反应,油酸转化率达到 94.70%。Guo 等[4]以废木屑作为催化剂的载体起始原料,分别经炭化-磺酸化两步法和直接磺酸化法制备了炭基催化剂,80℃催化油酸与乙醇的酯化反应制备生物柴油,5 h 油酸转化率达到 86%以上。Lou 等[5]以甘蔗渣为原料,经上述过程制备了相似结构的炭基固体酸,实验表明,该催化剂具有良好重复使用性能。Li 等[6]以热解稻壳炭为原料,浓硫酸为磺化剂制备了磺酸基密度为 0.7 mmol/g 的固体酸催化剂,催化甲醇与油酸的酯化率可达 98.7%。董海进等[7]以秸秆为原料,采用炭化和磺化方法制备炭基磺酸化固体酸催化剂,用于催化油酸和甲醇酯化反应制备生物柴油,油酸转化率为 94.83%。以上研究大多采用炭化-磺化两步法制备固体酸,能耗相对较高,操作步骤复杂。因此,开发能耗低、操作简单、易于工业化的一步溶剂热法制备生物炭基固体酸具有重要的价值。

我国每年可生产 7 亿多吨农作物秸秆[8]。笔者以麦秸秆为原料,经一步溶剂热法制备秸秆炭基固体酸,考察了制备条件对其表面酸浓度的影响,并通过 N_2 吸附-脱附、XRD、FT-IR、SEM、EDS、TGA 和 DCS 等手段对秸秆炭基固体酸进行表征。

收稿日期:2017-07-20
基金项目:南通市科技计划项目(MS12015033;CP12015006);南通职业大学科研课题(1512104)
作者简介:王璐(1982-),女,博士在读,讲师,研究方向为固体酸碱的制备与应用,通讯联系人,lyslie1010@163.com。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

秸秆;浓硫酸、盐酸、氢氧化钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;氩气,高纯,南通天源气体有限公司生产;实验用水为去离子水。

1.2 实验方法

1.2.1 秸秆炭基固体酸的制备

秸秆预处理:将从当地获得的麦秸秆剪成 0.5 cm 长小段,用去离子水洗净后于 105℃干燥 24 h,用机械破碎机粉碎,收集 200 目的秸秆粉末,备用。

采用一步溶剂热法制备秸秆炭基固体酸[9]:取 2 g 秸秆粉末置于 100 mL 内衬聚四氟乙烯的水热反应釜中,加入 60 mL 浓硫酸,氩气吹扫后密封放入鼓风干燥箱,于一定温度下反应一定时间,反应结束后自然冷却至室温,将反应后的混合物倒入 500 mL 去离子水中,搅拌,过滤,热水洗涤至洗液呈中性,80℃干燥 12 h,即得秸秆炭基固体酸。

1.2.2 秸秆炭基固体酸表面酸浓度的测定

采用酸-碱反式滴定法测定秸秆炭基固体酸的表面酸浓度[10]:称取 0.1 g 完全干燥的秸秆炭基固体酸催化剂,置于小烧杯内,缓慢加入 50 mL 0.004 mol/L 的氢氧化钠溶液,搅拌 30 min,用 0.004 mol/L 的盐酸溶液中和过量 NaOH,用酸度计测定溶液 pH,当 pH=7.00 时即为反应终点。表面酸浓度([H^+])计算式为:

$$[H^+] = (V_{NaOH} \times c_{NaOH} - V_{HCl} \times c_{HCl})/m \quad (1)$$

式中:V_{NaOH}为加入氢氧化钠标准溶液体积;c_{NaOH}为氢氧化钠标准溶液浓度;V_{HCl}为滴定消耗的盐酸标准溶液体积;c_{HCl}为盐酸标准溶液浓度;m 为秸秆炭基固体酸的质量。

1.2.3 秸秆炭基固体酸结构与性能表征

利用美国康塔仪器有限公司 Quadrasorb SI 型比表面及孔隙度吸附分析仪测定样品的比表面积,样品于 120℃干燥、脱气处理,采用 BET 氮气吸附法确定其比表面积;利用日本理学电机株式会社 ULTIMA Ⅳ型 X 射线衍射仪(Cu 靶,λ=0.154 nm,操作电压 40 kV,操作电流 40 mA,扫描速率 10(°)/min,扫描范围 2θ=5~75°)记录样品的 XRD 谱图;利用德国布鲁克光谱仪器公司生产的 Tensor 27 型傅里叶变换红外光谱仪表征样品表面官能团(KBr 压片技术,扫描次数 64,扫描范围 400~4 000 cm^{-1},扫描分辨率为 4 cm^{-1});利用日本电子株式会社生产的 JSM-6510 型扫描电子显微镜(样品经喷金处理,加速电压为 10 kV)对样品进行 SEM 分析;利用英国牛津仪器公司生产的 INCA X-act 型 X 射线能谱仪对样品进行元素分析;利用德国耐驰仪器制造有限公司生产的 TG209F3 型热重分析仪测定样品的热稳定性,以升温速率为 10℃/min 由环境温度升温至 600℃,吹扫氮气流量为 60 mL/min;利用 DSC214F3 型差示扫描量热仪记录样品热流率,扫描温度范围为 20~500℃,吹扫氮气流量为 60 mL/min,过程升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 制备条件对秸秆炭基固体酸表面酸浓度的影响

160℃条件下溶剂热反应时间对秸秆炭基固体酸表面酸浓度的影响如图 1 所示。

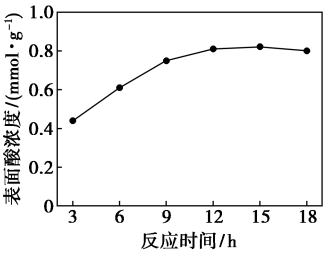


图 1 溶剂热反应时间对秸秆炭基固体酸表面酸浓度的影响

由图 1 可以看出,在反应时间为 3~12 h 时,随着反应时间的延长,秸秆炭基固体酸表面酸浓度增大;继续延长反应时间,秸秆炭基固体酸表面酸浓度基本保持稳定。这是因为反应时间为 12 h 时,不完全炭化和磺化过程基本完成,炭载体上磺酸基团已经达到饱和状态,继续延长反应时间,秸秆炭基固体酸表面酸浓度不会得到大幅度提升[11]。因此,适宜的溶剂热反应时间为 12 h。

在反应时间为 12 h 的条件下,考察了溶剂热反应温度对秸秆炭基固体酸表面酸浓度的影响,结果如图 2 所示。

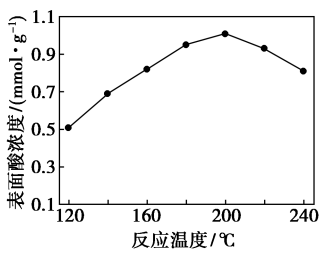


图 2 溶剂热反应温度对秸秆炭基固体酸表面酸浓度的影响

由图 2 可以看出,随着反应温度的升高秸秆炭基固体酸表面酸浓度先增大后减小,在反应温度为 200℃时,秸秆炭基固体酸表面酸浓度达到最大值 1.01 mmol/g。这是因为温度较低时,炭化过程不够充分,且生成的秸秆炭基固体酸不稳定,容易发生水解,因此表面酸浓度较低。随着反应温度的升高,炭化过程得到加强,生成的秸秆炭基固体酸也相对稳定。但当温度过高时,可能有部分副反应发生,不利于磺化过程的进行[12]。

2.2　秸秆炭固体酸的表征

秸秆炭基固体酸在 77 K 下的 N_2 吸附-脱附等温线如图 3 所示。按照 IUPAC 分类,秸秆炭基固体酸的 N_2 吸附-脱附等温线属于 I 型微孔材料。在相对压力较低区内($p/p_0<0.1$),吸附量急剧增加,且在 $p/p_0=0.1$ 时,吸附量达到饱和吸附量的 80%左右,表明孔结构中微孔丰富;随着相对压力的增大,吸附量以较缓慢的速度继续增大并趋于水平,表明秸秆炭基固体酸中存在中孔,此时吸附量的增加是由 N_2 在中孔内发生毛细管凝聚引起的[13]。对 N_2 吸附等温线进行分析可得孔结构参数,如表 1 所示。其中材料的比表面积由 BET 模型计算得到,微孔和介孔的孔体积分别由 HK 法和 BJH 法计算得到。由表 3 可以看出,秸秆炭基固体酸总比表面积和总孔容分别为 1 567.4 m^2/g 和 0.75 cm^3/g,表明秸秆炭基固体酸具有较高的比表面积和丰富的孔结构。

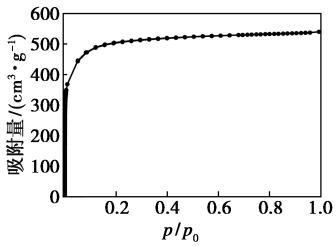


图 3　秸秆炭基固体酸吸附等温曲线

表 1　秸秆炭基固体酸的孔结构

样品	比表面积 ($m^2\cdot g^{-1}$)	介孔表面积 ($m^2\cdot g^{-1}$)	微孔表面积 ($m^2\cdot g^{-1}$)	孔总体积 ($m^3\cdot g^{-1}$)	介孔体积 ($m^3\cdot g^{-1}$)	微孔体积 ($m^3\cdot g^{-1}$)
秸秆炭基固体酸	1567.4	417.0	1150.4	0.75	0.16	0.59

通过 X 射线衍射仪对秸秆炭基固体酸进行结构表征,结果如图 4 所示。

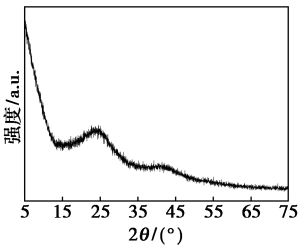


图 4　秸秆炭基固体酸 XRD 谱图

从图 4 中可以看出,在 2θ 为 15~35°和 35~50°两处均出现宽化的衍射峰,这一结果与采用炭化-磺化两步法制得的炭基固体酸的 XRD 信息一致,说明秸秆原料中的纤维素、半纤维素和木质素在硫酸的热作用下发生了脱水炭化和磺化,形成由类似于石墨层面的多环芳烃以随机方式组成的无定形炭结构[14]。

利用傅里叶红外光谱仪对秸秆炭基固体酸进行表征,结果如图 5 所示。

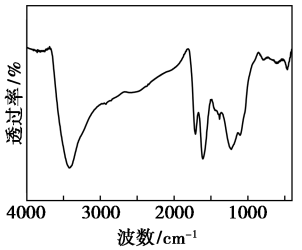
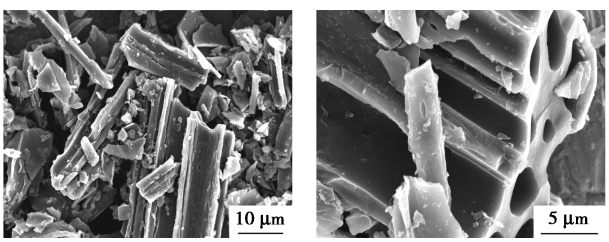


图 5　秸秆炭基固体酸的 FT-IR 谱图

由图 5 可以看出,在 3 400 cm^{-1}处较宽的吸收峰对应于—OH 伸缩振动,1 601 cm^{-1}处的吸收峰为芳香环 C═C 键伸缩振动峰[15];在 1 716 cm^{-1}处出现 C═O 伸缩振动峰,说明秸秆炭基固体酸表面富含羧基等弱酸性基团[16];在 1 231 cm^{-1}和 1 107 cm^{-1}处分别出现磺酸的 O═S 伸缩振动峰和 SO_3^- 伸缩振动峰[15-16],表明磺酸基团通过取代材料骨架上的氢与骨架形成共价键连接在秸秆炭骨架表面。综上所述,秸秆炭基固体酸是经过不完全炭化和磺化过程生成的负有磺酸基的芳香族炭结构的化合物。

利用扫描电子显微镜对秸秆炭基固体酸进行形貌分析,结果如图 6 所示。其元素分析结果如表 2 所示。



(a)　　(b)

图 6　秸秆炭基固体酸的 SEM 图

表 2 秸秆炭基固体酸的主要元素质量分数 %

样品	C	O	S	其他
秸秆炭基固体酸	69.78	23.43	3.21	3.58

由图 6 可以看出,秸秆炭基固体酸为无规则块状固体,形状各异、大小不一、组织疏松,且存有一定的孔隙。无定形结构有利于秸秆炭基固体酸在反应体系中的分布,孔结构利于反应物分子在催化剂中的扩散[17]。由表 2 可以看出,秸秆炭基固体酸中 C、O 元素的质量分数分别为 69.78% 和 23.43%,S 元素的质量分数为 3.21%,与表面酸浓度的测定结果一致。

为考察秸秆炭基固体酸的稳定性,对秸秆炭基固体酸进行了热失重分析和差示扫描量热分析,结果如图 7 所示。

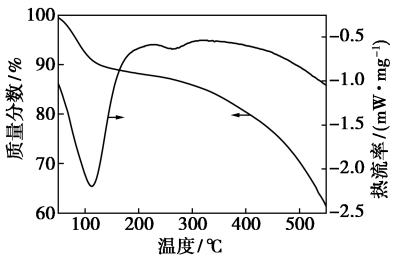


图 7 秸秆炭基固体酸的 TGA-DSC 谱图

由图 7 可以看出,温度低于 120℃时,秸秆炭基固体酸失重较为明显,主要是吸附水分脱除所致;在 120~260℃,秸秆炭基固体酸热失重曲线趋于平缓,失重较少;温度高于 260℃,秸秆炭基固体酸质量随着温度升高逐渐下降,表明秸秆炭基固体酸表面磺酸基团脱落分解,相应地,在 DSC 曲线上,在 260℃出现吸热峰。由此可见,秸秆炭基固体酸在 260℃以下具有良好的热稳定性,与 Lou 等[5]关于炭基固体酸稳定性的研究一致。

3 结论

以废弃秸秆为原料,经一步溶剂热法制备了秸秆炭基固体酸,优化了秸秆炭基固体酸的制备过程,当溶剂热反应时间为 12 h,反应温度为 200℃,所得秸秆炭基固体酸表面酸浓度可达 1.01 mmol/g。并对秸秆炭基固体酸进行了表征,结果表明,所制备的秸秆炭基固体酸为经过不完全炭化和磺化过程生成的磺酸基负载型芳香族炭结构化合物,其比表面积和总孔容分别为 1 567.4 m^2/g 和 0.75 cm^3/g,秸秆炭基固体酸在 260℃以下具有良好的热稳定性。

参考文献

[1] Toda M,Takagaki A,Okamurta M,*et al*.Biodiesel made with sugar catalyst[J].Nature,2005,438:178.

[2] 舒庆,张强,高继贤,等.炭基固体酸催化制备生物柴油研究进展[J].现代化工,2009,29(8):21-25.

[3] 吴学华,包桂蓉,苏有勇,等.竹炭基固体酸催化剂的制备及其催化性能研究[J].化工新型材料,2012,40(4):146-148.

[4] Gou F,Liu Z L,Liang Z X.Synthesis of biodiesel soapstock using a lignin-derived carbonaceous catalyst[J].Applied Energy,2012,98:47-52.

[5] Lou W Y,Guo Q,Chen W J,*et al*.A highly active bagasse-derived solid acid catalyst with properties suitable for production of biodiesel[J].Chem Sus Chem,2012,5(8):1533-1541.

[6] Li M,Chen D Y,Zhu X F.Preparation of solid acid catalyst from rice husk char and its catalytic performance in esterification[J].Chinese Journal of Catalysis,2013,34(9):1674-1682.

[7] 董海进,齐相前,赵华,等.秸秆炭质固体酸催化剂的制备及应用[J].化工新型材料,2016,44(10):158-160.

[8] 王永振,高辉,赵江,等.秸秆资源综合利用技术概述[J].环境工程,2014,32:730-733.

[9] 孟永禄.炭基固体酸的制备及其催化高酸值油脂降酸性能研究[D].天津:天津大学,2013.

[10] 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.

[11] 李昊,苏有勇,张京景.碳基固体酸催化剂的制备及其催化性能的研究[J].化学与生物工程,2011,28(1):4-6.

[12] 乌日娜,王同华,修志龙,等.生物质炭基固体酸催化剂的制备[J].催化学报,2009,30(12):1204-1208.

[13] 孙金菊,高建民,郝新敏,等.KOH 活化法制备汉麻秆活性炭及其微孔结构的研究[J].功能材料,2014,45(21):21136-21143.

[14] 王伟涛,李娜,付瑾,等.炭基固体酸对花椒籽油的降酸催化性能研究[J].化学研究与应用,2017,29(2):268-272.

[15] Janaun J,Ellis N.Role of silica template in the preparation of sulfonated mesoporous carbon catalysts[J].Applied Catalysis A:General,2011,394(1-2):25-31.

[16] Suganuma S,Nakajima K,Kitano M,*et al*.Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO_3H, COOH, and OH groups[J].Journal of the American Chemical Society,2008,130(38):12787-12793.

[17] 齐相前,李会鹏,赵华,等.玉米粉炭基固体酸催化剂的制备及表征[J].化工新型材料,2016,44(11):163-165.■