

磺化碳固体酸催化剂的制备及其催化性能的研究

杨晓敏, 万金泉

(华南理工大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要:以微晶纤维素(MCC)为原料制备了碳磺酸化固体酸催化剂,用该磺化碳固体酸 MCC 进行糖化水解,考察其催化水解微晶纤维素的最优条件及碳化温度对催化剂催化活性的影响,并对其重复使用性及再生进行了研究。结果表明,反应温度 180℃、反应时间 6 h、催化剂用量 0.15 g 为最佳反应条件,最高糖产率为 68.71%;400℃ 为最佳碳化温度。催化剂重复使用后,由于表面磺酸基团的脱落其活性有所下降,可以通过再磺化得到恢复。

关键词:磺化碳固体酸;还原糖;微晶纤维素;水解

中图分类号:TE624.9

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)10-0034-04

Preparation of carbon-based solid acid catalyst and its catalytic performance

YANG Xiao-min, WAN Jin-quan

(School of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A carbon-based solid acid catalyst is synthesized using microcrystalline cellulose (MCC) as the raw material, which is applied to the hydrolysis saccharification of microcrystalline cellulose (MCC). The optimum reaction conditions of the hydrolysis saccharification of MCC are studied. The effect of carbonation temperature on the catalytic activity of carbon-based solid acid catalyst is investigated. The reusability and catalyst regeneration property of carbon-based solid acid catalyst are carried out as well. The optimal reaction conditions are shown as follows: 180℃ of reaction temperature, 6 h of reaction time, 0.15 g of the amount of catalyst and 400℃ of carbonation temperature. The maximum yield of reducing sugar can reach 68.71%. The catalytic performance drops after the first run, which may attribute to a reduction in the amount of sulfonic acid groups on the surface of the catalyst. However, the deactivated catalysts can be regenerated by resulfonation and their catalytic activity can be fully restored.

Key words: carbon-based solid acid; reducing sugar; microcrystalline cellulose (MCC); hydrolysis

葡萄糖是一种极具应用前景的化学燃料,同时也是一种重要的工业基础化学品^[1-2]。目前,人们已经可以通过水解多糖类物质来获取葡萄糖,如淀粉和纤维素^[3]。作为一种储量丰富的可再生能源,纤维素的水解利用是一种引人注目的反应方法,但如何将其转化为葡萄糖还存在很多困难。最近,一种高活性、高稳定性的磺化碳固体酸引起研究者的广泛关注。Onda A 等^[4]和 Suganuma S 等^[5]利用直接加热法合成了磺化碳固体酸,使用该固体酸在温和的水热环境下对结晶纤维进行了水解,发现该固体酸能有效地将纤维素水解为水溶性的 β -1,4 葡聚糖和单糖;微粒状的催化剂可以从糖溶液中完全分离出来,从而保证在不降低催化剂活性的情况下实现催化剂的回收利用,减少能源的消耗和废弃物的产生。笔者以微晶纤维素为原料合成磺化碳固体酸,代替传统的液相催化剂 H_2SO_4 ,在温和水热环境下,对微晶纤维素进行水解糖化研究,克服了传统催

化剂因为分离困难造成的无法回收、生产成本低和酸污染问题,提高了催化剂的回收利用率。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

所用的纤维素为微晶纤维素(MCC, 国药集团化学试剂有限公司);浓硫酸购自广州化学试剂二厂。所有试剂在使用前均未处理过;制备过程中所用试剂均为分析纯;实验用水均为蒸馏水。

称取 20 g 微晶纤维素分别在 300、400、500、600、700℃ N_2 气氛下加热 6 h。所得黄黑色固体经过研细后,分别取 1 g 加入 10 mL 浓硫酸,在 150℃ N_2 气氛下处理 10 h。随后冷却到室温,用 80℃ 以上的水洗涤,直至洗液中检测不出 SO_4^{2-} 为止,即得到相应的磺化碳固体酸催化剂。

1.2 催化剂表征

催化剂表面酸量通过中和滴定法测定。将 0.1 g

收稿日期:2011-06-21

基金项目:广东省科技计划资助项目资助(2010B010900026)

作者简介:杨晓敏(1988-),女,硕士生, yxm306414658@163.com;万金泉(1965-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事工业废水污染控制及清洁生产新技术的研究,通讯联系人, ppjqwan@scut.edu.cn。

催化剂加入 20 mL 浓度为 2 mol/L 的 NaCl 溶液中, 室温下搅拌 24 h, 使催化剂表面的 H^+ 和 Na^+ 交换达到平衡。催化剂过滤后, 清液用 6 mmol/L 的 NaOH 滴定。

催化剂的官能团采用带有 OMNIC 采样器的 NEXUS 型傅里叶变换红外光谱仪来表征, 样品与 KBr 混合, 充分研磨后压片。催化剂的晶相结构采用德国 Bruker 公司生产的 D8 ADVANCE 型衍射仪来鉴定, 其操作电压为 40 kV, 操作电流为 40 mA, 采用铜靶射线测定, 扫描步长为 0.02° , 扫描速度 17.7 s/步 。

1.3 催化剂的性能评价

参照文献[6], 磺化碳固体酸催化剂的活性评价条件如下: 催化纤维素水解反应在一个 25 mL 玻璃反应管中进行, 反应开始前将催化剂、微晶纤维素和蒸馏水按照一定比例加入, 通过油浴锅控制反应温度和磁力搅拌速度。反应结束后取出玻璃反应管自然冷却, 反应液经 $0.22 \mu\text{m}$ 滤膜过滤, 转移至试管待测定。还原糖采用 DNS 滴定。还原糖得率的计算公式如下:

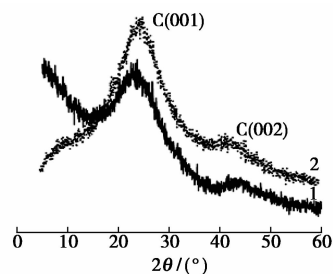
$$\text{还原糖产率}/\% = 100m/M$$

式中: m 为还原糖质量(g); M 为微晶纤维素质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 固体酸物相

图 1 为磺化碳磺化前后的 XRD 谱图。由图 1 可以看出, 磺化后碳材料出现较强的衍射峰(001)以及较弱的衍射峰(002), 说明形成了多环芳香苯环的无定形碳结构^[7-8]。磺化碳固体酸催化剂的 FT-IR 光谱如图 2。图 2 中 1704 cm^{-1} 和 1032 cm^{-1} 处的吸收峰分别是磺酸基($S=O$)双键的对称



1—磺化前;2—磺化后

图 1 磺化碳磺化前后的 XRD 图谱

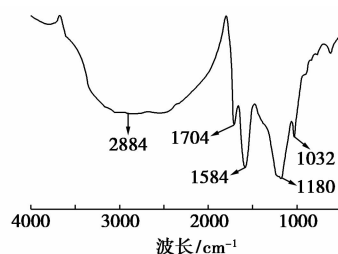


图 2 磺化碳磺化后的 FT-IR 图谱

伸缩振动峰和不对称伸缩振动峰, 表明碳基固体酸催化剂上存在磺酸基团。

2.2 催化剂水解正交实验

为全面考察各因素对 MCC 水解的影响, 以反应温度、反应时间和催化剂用量 3 个因素设计正交实验。水解实验原料 MCC 的用量均为 0.045 g, 蒸馏水为 5 mL。

如表 1 所示, 极差分析表明, 影响因素主次为: 反应温度 > 催化剂用量 > 反应时间。K 值分析表明, 反应温度越高, 纤维素水解效果越好, 但第三水平与第四水平 K 值相差较小, 从经济上考虑, 以反应温度为 180°C 为宜; 反应时间为 6 h 的效果最好, 4 个水平的 K 值相差不大; 催化剂用量越大, 水解

(上接第 33 页)

参考文献

- [1] 赵江艳, 荣林柏, 胡振国, 等. 江汉油区注入水中二氧化碳腐蚀与指标控制[J]. 江汉石油职工大学学报, 2005, 18(4): 85-87.
- [2] 李国敏, 李爱魁, 郭兴蓬, 等. 油气田开发中的 CO_2 腐蚀及防护技术[J]. 材料保护, 2003, 36(6): 1-4.
- [3] 陈卓元, 张学元, 王凤平, 等. 二氧化碳腐蚀机理及影响因素[J]. 材料开发与应用, 1998, 13(5): 35-40.
- [4] McIntire G, Lippert J, Yudelso J. The Effect of dissolved CO_2 and O_2 on the corrosion of iron[J]. Corrosion, 1990, 46(2): 91.
- [5] Schmitt G. Advances in CO_2 corrosion[J]. Corrosion Paper, NACE, 1985, 1(1): 10.
- [6] 周琦, 王建刚, 周毅. 二氧化碳的腐蚀规律及研究进展[J]. 甘肃科学学报, 2005, 17(1): 37-40.
- [7] Ostroff A G, Anton gene. Introduction to oilfield water technology[M]. Englewood Cliffs N J; Prentice-Hall, 1965, 98-100.
- [8] 郑逸云, 周柏青, 李芹. 水处理缓蚀剂应用现状与发展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(2): 101-105.
- [9] 曲虎, 马梓涵, 管善峰, 等. 油田采出水中溶解性气体的腐蚀与防护[J]. 环境科技, 2011, 24(2): 65-69.
- [10] 梅诗宇, 任健, 祝铃钰, 等. 气提法脱除废水中的丙烯腈[J]. 化工进展, 2010, 29(7): 1201-1204. ■

表 1 磺化碳固体酸催化 MCC 水解正交实验结果

序号	反应温度/℃	反应时间/h	催化剂用量/g	产糖率/%
1	120	6	0.05	1.34
2	120	12	0.10	3.12
3	120	18	0.15	6.27
4	120	24	0.20	8.35
5	150	6	0.10	9.42
6	150	12	0.05	5.22
7	150	18	0.20	23.88
8	150	24	0.15	20.23
9	180	6	0.15	68.71
10	180	12	0.20	54.68
11	180	18	0.05	30.74
12	180	24	0.10	32.84
13	200	6	0.20	60.46
14	200	12	0.15	52.23
15	200	18	0.10	35.82
16	200	24	0.05	34.33
K_1	4.77	34.98	17.91	
K_2	14.69	28.81	20.30	
K_3	46.74	24.18	36.86	
K_4	45.71	23.94	36.84	
R	41.97	11.04	18.95	

效果越好,与反应温度相同,也是第三水平和第四水平相差极微,从经济角度考虑选择 0.15 g 为最佳投加量。最佳工艺为:反应温度 180℃,反应时间 6 h,催化剂用量 0.15 g。

2.3 碳化温度对催化剂活性的影响

固定磺化温度为 150℃、磺化时间为 10 h,考察碳化温度对磺酸化固体酸催化剂活性的影响,结果见图 3。

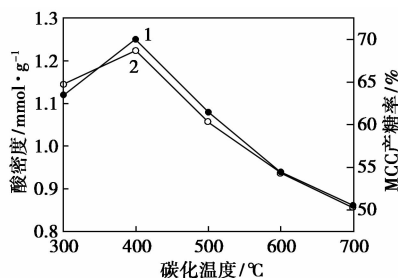


图 3 不同碳化温度的催化剂酸密度及催化 MCC 水解产糖

由图 3 可知,MCC 水解产糖率呈现先增加后降低的趋势,400℃碳化时得到的磺酸化固体酸活性最强,MCC 水解产糖率最大,酸密度的变化趋势与 MCC 水解规律一致。这是因为,随着外界温度的升高,MCC 中水分及有机物减少,使得 MCC 形成了碳架结构,碳化温度过低,所形成的碳架结构不够完全;碳化温度过高,完全热解会破坏其原本的物质结构,这样都会减小催化剂的比表面积,导致碳化材料所吸附的磺酸基团减少,催化剂活性降低。因此,适宜的碳化温度为 400℃。

2.4 球磨预处理对 MCC 水解产糖的影响

对 MCC 进行球磨预处理,球磨时间分别为 4、24 h 和 48 h,考察其对 MCC 水解糖化的影响,见图 4。反应条件为:温度 180℃,时间 6 h,催化剂投加量为 0.15 g。

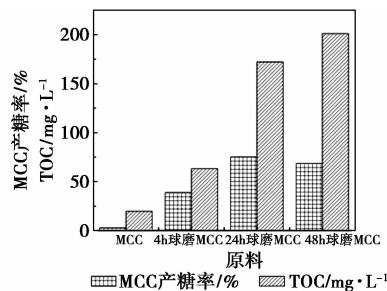


图 4 不同球磨时间预处理对 MCC 水解糖化的影响

如图 4 所示,对原料 MCC 进行球磨预处理以后,糖产率明显升高,由此可见对于非均相催化水解反应,原料的粒径和结晶度的改变对水解影响很大。48 h 球磨的 MCC 在 6 h 的水解程度大于同样水解条件下的 24 h 球磨 MCC,但 24 h 球磨处理 MCC 的糖产率略高于 48 h 球磨,这是由于 48 h 球磨 MCC 部分水解出来的还原糖进一步分解所致。

2.5 催化剂的可重复利用性

考察催化剂的可重复利用性能,催化剂在反应结束后经洗涤,105℃干燥过夜后再次使用。表 2 列出了循环使用的催化剂的酸量以及 MCC 产糖率。由表 2 可知,首次循环反应后,催化剂的活性与新鲜

表 2 催化剂的重复利用实验

催化剂	MCC 产糖率/%	酸密度/mm \cdot g $^{-1}$
新鲜	68.71	1.25
一次回用	60.54	0.94
二次回用	58.46	0.88
再生后	67.56	1.22

催化剂相比下降很快, MCC 的产糖率从 68.71% 下降到 60.54%, 第二次循环后 MCC 的产糖率微降到 58.46%。

此外由表 2 还可观察到, 随着使用次数的增加, 催化剂表面酸量逐渐下降, 特别是第一次反应后的催化剂与新鲜催化剂相比下降明显, 酸量下降了 0.31 mmol/g, 第二次反应后, 催化剂酸量下降相对较少, 但仍有 0.06 mmol/g 的流失。以上的实验结果与催化剂在纤维素水解反应中的活性变化一致。这说明随着反应的进行, 催化剂表面部分酸性基团发生了溶脱, 这可能是导致催化剂失活的原因。

2.6 再生利用

催化剂失活主要是由于表面磺酸基团的流失所造成, 因此笔者采用再磺酸化的方法对催化剂进行再生, 即将反应后的催化剂与浓硫酸在 150℃ N₂ 保护下反应 10 h, 洗涤、烘干后用于 MCC 的水解反应。结果见表 2, 由表 2 可知, 催化剂的活性能够通过再生基本得到恢复。

3 结论

以微晶纤维素为原料, 采用热解法制备了碳材料, 并利用磺化作用使碳材料引入了一COOH、—OH、—SO₃H 基团, 制得磺化碳固体酸。利用磺化碳固体酸对 MCC 水解来评价催化剂的活性。

(1) 通过正交实验, 确定磺化碳固体酸水解 MCC 的最优条件为: 反应温度 180℃, 反应时间 6 h, 催化剂用量 0.15 g, 最高糖产率为 68.71%。

(2) 用不同磺化温度的催化剂催化水解 MCC, 结果表明 400℃ 为最佳磺化温度。

(3) 对原料 MCC 进行球磨预处理, 结果发现糖

产率明显升高, 表明对于非均相催化水解反应, 原料的粒径和结晶度的改变对水解影响很大。

(4) 对催化剂循环利用效果进行评价, 发现催化剂经过 3 次使用, 磺酸基团有所流失, 对催化剂进行了磺化再生, 经过再生磺化, 磺化碳固体酸的活性可以得到完全恢复。

参考文献

- [1] Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, *et al.* The path forward for biofuels and biomaterials[J]. *Science*, 2006, 311 (5760): 484 - 489.
- [2] Hahn-Hagerdal B, Galbe M, Gorwa-Grauslund M F, *et al.* Bio-ethanol—the fuel of tomorrow from the residues of today[J]. *Trends In Biotechnology*, 2006, 24 (12): 549 - 556.
- [3] Corma A, Iborra S, Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107 (6): 2411 - 2502.
- [4] Onda A, Ochi T, Yanagisawa K. Hydrolysis of cellulose selectively into glucose over sulfonated activated-carbon catalyst under hydrothermal conditions[J]. *Topics in Catalysis*, 2009, 52 (6/7): 801 - 807.
- [5] Suganuma S, Nakajima K, Kitano M, *et al.* Hydrolysis of cellulose by amorphous carbon bearing SO₃H, COOH, and OH groups [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130 (38): 12787 - 12793.
- [6] Onda A, Ochi T, Yanagisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts [J]. *Green Chemistry*, 2008, 10 (10): 1033 - 1037.
- [7] Takagaki A, Toda M, Okamura M, *et al.* Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid [J]. *Catalysis Today*, 2006, 116 (2): 157 - 161.
- [8] Tsubouchi N, Xu C B, Ohtsuka Y. Carbon crystallization during high-temperature pyrolysis of coals and the enhancement by calcium [J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17 (5): 1119 - 1125. ■

艾默生过程管理公司与 JSC RusHydro 合作对位于俄罗斯的水电站进行自动化改造

2011 年 8 月 23 日, 艾默生过程管理公司与俄罗斯最大的水力发电公司 JSC RusHydro 签署了一份合作备忘录, 将联手开展一个流程自动化项目来改进 RusHydro 水力发电机组的可靠性与可用性。该协议涵盖了为 RusHydro 的 Volzhskaya、Saratovskaya 和 Votkinskaya 水电站的改造、现代化和升级项目提供所需的自动化相关服务。2 家公司可能还将在达吉斯坦境内的水力发电站的控制系统现代化改

造, 以及将来兴建的风力发电站控制项目中开展合作。艾默生提供一系列范围广泛的自动化技术用于改进发电厂性能, 其中包括其具有 Ovation™ 专家控制系统的 PlantWeb™ 数字化电厂架构和 AMS Suite 资产管理软件。艾默生的工程、项目管理、安装和启动服务还将帮助像 RusHydro 这样的发电公司实现其自动化投资的全部价值。