

碳基固体酸微球的制备及催化性能研究

陈诗渊, 曾丹林*, 裴 阳, 沈康文, 张 崎, 朱涵庆, 王光辉

(武汉科技大学化工学院, 湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要:碳基固体酸是一种新型环境友好催化剂。以葡萄糖、磺基水杨酸为原料, 采用先水热后磺化的方法制备了碳基固体酸微球, 并通过 SEM、FT-IR、Boehm 滴定对样品进行表征。考察了碳基固体酸微球的制备工艺条件, 在水热反应温度为 190℃, 磺化温度为 155℃, 磺化时间为 4 h 的最佳反应条件下, 制备的碳基固体酸微球最大酸量为 4.596 mmol/g。用该碳基固体酸微球催化乙酸和乙醇的酯化反应, 在催化剂质量为冰乙酸质量的 12.5%, 醇酸摩尔比为 2.25:1, 反应时间为 5 h 条件下, 最终的酯化率达到 82.8%。碳基固体酸微球重复利用 5 次后, 仍能保持较高的催化活性。

关键词: 固体酸; 碳微球; 酯化

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0089-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.021

Preparation and catalytic performance of carbon-based solid acid microspheres

CHEN Shi-yuan, ZENG Dan-lin, PEI Yang, SHEN Kang-wen, ZHANG Qi,
ZHU Han-qing, WANG Guang-hui

(School of Chemical Engineering and Technology, Hubei Key Laboratory of Coal Conversion and New Carbon Material, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: Carbon-based solid acid is a new type of environmental-friendly catalyst. Carbon-based solid acid microspheres are successfully prepared from glucose and sulfosalicylic acid by hydrothermal method and sulfonated method. The solid acid is characterized by scanning electron microscopy, fourier transform infrared spectroscopy and Boehm titration. The highest acid density of the carbon-based solid acid microspheres is 4.596 mmol/g under the optimal conditions: 190℃ of hydrothermal temperature, 155℃ of the sulfonated temperature and 4 hours of the sulfonated time. The as-prepared catalyst is used to catalyze the esterification reaction of acetic acid with ethanol. The test results show that the esterification rate reaches 82.8% when the weight ratio of the catalyst to ice acetic acid is 12.5%, volume ratio of ethanol to ethyl acetate is 2.25:1 and reaction time is 5 hours. Carbon-based solid sulfonic acid microspheres still exhibit high catalytic activity after reusing for at least 5 times.

Key words: solid sulfonic acid; carbon microspheres; esterification

固体酸是化学工业常用的催化剂, 能替代传统液体酸, 如浓硫酸、氢氟酸, 其中研究较多的固体酸催化剂有沸石分子筛^[1]、固载液体酸、杂多酸^[2]、金属盐、阳离子交换树脂^[3]等。碳基固体磺酸作为新型环境友好固体酸催化剂, 一直备受人们青睐, 他以生物质为原料, 经炭化脱水、磺化等工艺, 磺酸基团接在芳香环的活性位上^[4], 最终制得的碳基固体酸具有酸度高, 酸性基团不易流失, 耐热性较好等优点, 在酯交换、酯化、水合^[5]、水解^[6]、缩醛缩酮反应中催化性能表现良好, 是未来制备生物柴油廉价高效的催化剂^[7]。近年来, 生物质水热合成碳微球工艺受到科研工作者的广泛关注, 因其合成的碳微球表面富含大量活性含氧官能团, 有利于液相反应物及产物的传质, 化学稳定性好, 能作为固体磺酸催

化剂的重要载体^[8-9]。

笔者以葡萄糖、磺基水杨酸为原料, 在水热条件下合成碳微球, 后经磺化后制得碳基固体酸微球, 以催化乙酸和乙醇的反应为模型, 考察了碳基固体酸微球合成工艺条件对酯化率的影响, 并评价了催化剂重复利用率。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

葡萄糖、磺基水杨酸、硫酸、乙醇、冰乙酸、氢氧化钠、酚酞, 均为分析纯。100 mL 水热反应釜; DF101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器, 武汉科尔仪器设备有限公司生产; Nova 400 Nano 型扫描电子显微镜, FEI 香港有限公司生产; Vertex 70 型红外光谱

收稿日期: 2015-09-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(21473126); 湖北省教育厅项目(B2014094); 武汉科技大学湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室开放基金(WKDM2013010)

作者简介: 陈诗渊(1992-), 男, 硕士生, 研究方向为清洁能源化工, 1035867943@qq.com; 曾丹林(1977-), 男, 博士, 教授, 研究方向为清洁能源化工, 通讯联系人, zdanly@163.com。

仪,德国 Bruker 公司生产。

1.2 实验步骤

将 10 g 葡萄糖溶解于 60 mL 去离子水中,转移至 100 mL 水热反应釜(含聚四氟乙烯内衬)中,在一定温度下水热炭化 4 h,待反应釜冷却至室温,将黑色固体产物经乙醇及水交替洗涤多次,过滤,置于 90℃ 恒温烘箱中除去水分,得到的灰褐色粉末状碳微球标记为 A。另取 1 份 10 g 葡萄糖及 5 g 磺基水杨酸溶解于 60 mL 去离子水中,其余操作步骤如上,最终得到的黑色粉末状碳微球标记为 B。将碳微球 B 和浓硫酸混合,在设定温度下磺化一段时间,其中 $V(\text{浓硫酸}):m(\text{碳微球})=10:1$ 。磺化后冷却至室温,经大量去离子水洗,调节 pH 至中性,置于 90℃ 烘箱中干燥 12 h,最终得到黑色粉末状碳基固体酸微球标记为 C。

1.3 催化剂的表征

催化剂表面酸量 Boehm 滴定^[10]:将 0.1 g 碳基固体酸微球加入 40 mL NaOH(浓度为 0.045 mol/L)溶液中,用玻璃棒搅拌后,在室温下静置 24 h,使催化剂表面的质子 H^+ 和溶液中 OH^- 充分反应,经过滤后,下层滤液用 0.045 mol/L 盐酸反滴定剩余的 OH^- ;用傅里叶红外光谱仪对催化剂表面的官能团进行表征;用扫描电子显微镜观察催化剂的微观结构。

1.4 酯化反应

取 0.1 mol 冰乙酸和 0.2 mol 无水乙醇于 100 mL 烧瓶中,加入一定量的碳基固体酸微球催化剂,78℃ 下加热回流若干小时,反应结束后,过滤,加入 3 滴酚酞指示剂,用 1 mol/L NaOH 溶液滴定未反应的乙酸,计算酯化率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 SEM 图

葡萄糖为原料的碳微球 A、磺基水杨酸和葡萄糖为原料碳微球 B、磺化后碳微球 C 的 SEM 图如图 1 所示。

从图 1 可知,葡萄糖经水热反应 4 h 后生成了粒径为 0.5 ~ 1 μm 的微球,且有少量交联。当添加磺基水杨酸后,水热反应中生成的碳微球粒径增大到 5 ~ 12 μm 。说明在水热反应过程中,磺基水杨酸促进了碳微球聚合^[11]。由图 1(b)和图 1(c)可以看出,经浓硫酸磺化后,碳微球形貌并没有明显的改变。

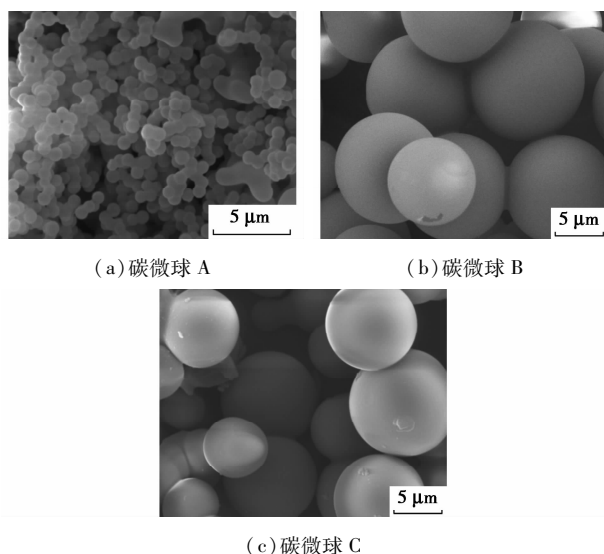
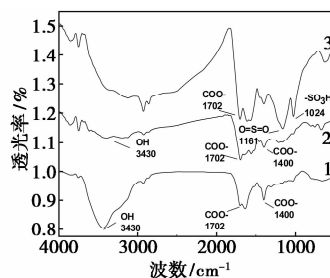


图 1 碳微球 A、碳微球 B、碳微球 C 的 SEM 图

2.2 催化剂的 FT-IR 分析

以葡萄糖为原料的碳微球 A、磺基水杨酸和葡萄糖为原料碳微球 B、磺化后碳微球 C 的红外谱图如图 2 所示。



1—碳微球 A;2—碳微球 B;3—碳微球 C

图 2 碳微球 A、碳微球 B 和碳微球 C 的红外谱图

从图 2 中可以看出,3 430 cm^{-1} 附近处的吸收峰是由羟基的伸缩振动引起的,其峰形较宽,说明碳微球 A、碳微球 B、碳微球 C 表面均含有大量的缔合羟基。1 702、1 400 cm^{-1} 处为羧基的伸缩振动及弯曲振动峰,显示碳微球中有羧基存在。由图 2 中谱线 2、谱线 3 可知,在 1 024 cm^{-1} 和 1 161 cm^{-1} 附近分别出现 SO_3H 和 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰,且从谱线 2 到谱线 3,振动峰强度增强,说明磺基水杨酸在水热反应中交联,磺酸基存在于碳微球骨架中,而经磺化后的碳微球表面引入磺酸基数量更多。结果表明:碳基固体酸微球中存在着一 SO_3H 、— COOH 、— OH 等活性基团。

2.3 碳基固体酸微球制备条件探索

2.3.1 水热反应温度对碳基固体酸微球酸量的影响

水热反应温度直接影响最终碳微球表面活性含氧官能团的数量。在水热时间为 4 h 条件下,考察

水热反应温度对碳微球酸量的影响,结果如图3所示。

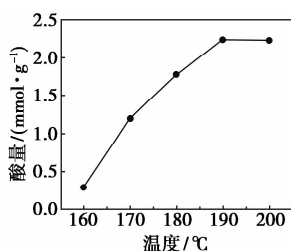


图3 水热反应温度对碳基固体酸微球酸量的影响

由图3可以看出,催化剂的酸量随着水热反应温度的提高而增大,当水热反应温度为190℃时,制得的催化剂最大酸量达到2.239 mmol/g。因此,选取最佳水热反应温度为190℃。

2.3.2 磺化温度对碳基固体酸微球酸量及催化活性的影响

在水热反应温度为190℃,磺化时间为4 h条件下,考察了不同磺化温度(95、115、135、155、175℃)对碳基固体酸微球酸量及催化活性(以乙酸和乙醇反应的酯化率来评价固体酸催化剂的活性)的影响,结果如图4所示。

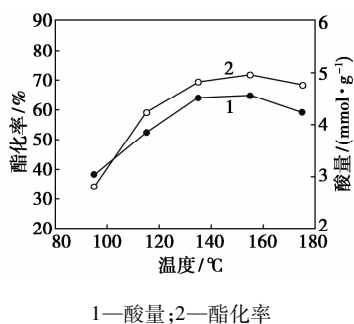


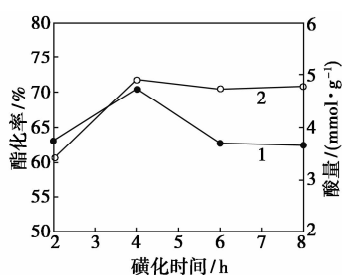
图4 磺化温度对碳基固体酸微球酸量及催化活性的影响

从图4中可以看出,随着磺化温度的升高,催化剂的酸量和酯化率都呈先增大后减小的趋势,在磺化温度为135℃时,催化剂最大酸量达4.569 mmol/g,此时,催化剂对乙酸乙酯反应的催化效率也最高,两者的最高点吻合。磺化温度较低,磺化反应速率较慢,不利于越过反应能垒,碳微球上接入的磺酸基团稳定性较差;而磺化反应温度过高,碳微球表面引起氧化、炭化等副反应,活性位点被破坏而逐渐减少。因此,最佳磺化温度为155℃。

2.3.3 磺化时间对碳基固体酸微球酸量及催化活性的影响

在水热反应温度为190℃,磺化温度为155℃,

考察了磺化时间(2、4、6、8 h)对碳基固体酸微球酸量及催化活性的影响,结果如图5所示。



1—酸量;2—酯化率

图5 磺化时间对碳基固体酸微球酸量及催化活性的影响

从图5中可以看出,随着磺化时间的增加,催化剂的酸量及酯化率都呈现先增大后减小趋势,当磺化时间为4 h时,催化剂最大酸量达4.569 mmol/g,此时对应催化剂最大酯化率为71.8%。随着磺化时间的增加,磺酸基团以一定的速度接在碳微球活性位点上,固体酸酸量增加,当磺化时间达到4 h时,碳微球上的反应活性位点负载磺酸基已趋于饱和,延长磺化时间会引起一系列的副反应,催化剂活性下降。因此,最佳磺化时间为4 h。

2.4 碳基固体酸微球催化剂酯化性能的研究

2.4.1 催化剂质量分数对酯化率的影响

在醇酸摩尔比为2:1,反应温度为78℃,加热回流2 h条件下,分别考察催化剂质量占冰乙酸质量为1.25%、2.5%、5%、10%、12.5%、15%、17.5%时的酯化反应的转化率,结果如图6所示。

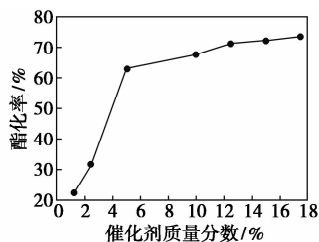


图6 催化剂质量分数对酯化率的影响

由图6可以看出,随着催化剂质量分数的增加,酯化率先增大后趋于平缓,当催化剂质量分数为12.5%时,酯化率已接近最大值。随着催化剂质量分数的增加,催化剂提供的活性中心增多,酯化率显著提高,但是当催化剂质量分数增加到一定程度后,酯化率增加趋势并不明显,由于此时催化剂提供的质子H⁺已过剩,已能满足酯化反应的需要,再增加催化剂用量并不能提高酯化率。因此,考虑成本因素,选取催化剂质量分数为12.5%。

2.4.2 醇酸摩尔比对酯化率的影响

在催化剂质量分数为 12.5%，反应时间为 2 h 条件下，考察醇酸摩尔比(1:1、1.25:1、1.5:1、1.75:1、2:1、2.25:1)对乙酸和乙醇反应酯化率的影响，结果如图 7 所示。

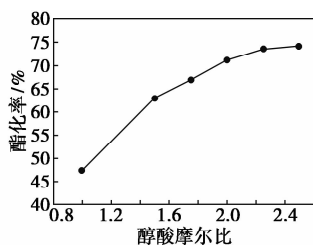


图 7 醇酸摩尔比对酯化率的影响

从图 7 中可以看出，随着醇酸摩尔比的增大，酯化率也相应地增大，当醇酸摩尔比为 2.25:1 时，酯化率达到最大值。由此可见，当乙醇过量时，有利于酯化反应的正向进行。因此，最佳醇酸摩尔比为 2.25:1。

2.4.3 酯化时间对酯化率的影响

在催化剂质量分数为 12.5%，醇酸摩尔比为 2.25:1 条件下，考察酯化时间(1、2、3、4、5、6 h)对乙酸和乙醇反应酯化率的影响，结果如图 8 所示。

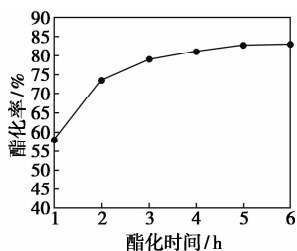


图 8 酯化时间对酯化率的影响

由图 8 可以看出，随着酯化时间的增加，酯化率先增大后趋于平缓，当酯化时间为 5 h 时，酯化率达到最大，说明酯化反应已达到平衡。因此，最佳的酯化时间为 5 h。

2.4.4 碳基固体酸微球的重复利用率

催化剂使用次数对酯化率的影响如表 1 所示。

表 1 催化剂使用次数对酯化率的影响

催化剂使用次数	1	2	3	4	5
酯化率/%	82.8	81.9	80.1	78.5	74.3

从表 1 中可以看出，催化剂第 1 次使用时，酯化率最高(82.8%)，重复 5 次使用之后，酯化率下降为 74.3%，催化剂多次使用后，酯化率下降并不明显。稍有下降的原因是由于催化剂部分磺酸基团脱

落，活性位点被覆盖所致。由此可见，碳基固体酸微球催化剂重复利用率较好，多次使用之后依然拥有良好的催化性能。

2.5 催化机理的探讨

碳基固体酸微球属于 B 酸，其中磺酸基团提供的布朗斯特酸起着关键作用。在催化乙酸和乙醇的反应时，质子酸 H^+ 进攻乙酸的碳氧双键，互变后形成 C^+ 离子，与亲核试剂乙醇上的羟基上的氧作用，羟基上的 H^+ 转移，失去 1 分子水，形成醇醚结构，质子 H^+ 离去后最终得到产物乙酸乙酯^[12-13]，如图 9 所示。

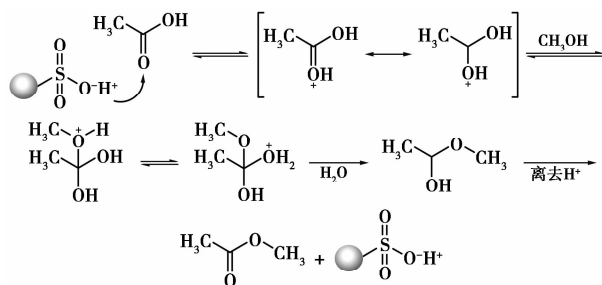


图 9 碳基固体酸微球的催化机理

3 结论

以葡萄糖、磺基水杨酸为原料，采用水热及磺化方法制备了碳基固体酸微球。碳基固体酸微球粒径为 5 ~ 12 μm ，表面存在着 $-SO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-OH$ 等活性官能团，且经磺化后的碳微球表面引入磺酸基数量增多，磺酸基团在乙酸和乙醇的反应中起着关键作用。

(1) 在水热反应温度为 190℃，磺化温度为 155℃，磺化时间 4 h 的条件下，制备的碳基固体酸微球最大酸量为 4.596 mmol/g。

(2) 在催化剂质量分数为 12.5%，醇酸摩尔比为 2.25:1，反应时间为 5 h 条件下，碳基固体酸微球的酯化率可达 82.8%。

(3) 碳基固体酸微球催化剂的稳定性较好，经 4 次重复利用后，酯化率依然维持在 74.3%。

参考文献

- [1] Omotola Babajide, Nicholas Musyoka, Leslie Petrik, *et al.* Novel zeolite Na-X synthesized from fly ash as a heterogeneous catalyst in biodiesel production[J]. *Catalysis Today*, 2012, 190:54-60.
- [2] Siddiquee M N, Kazemian H, Rohani S. Biodiesel production from the lipid of wastewater sludge using an acidic heterogeneous catalyst [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2011, 34:1983-1988.

(下转第 94 页)

所有试剂均为分析纯,所用水为蒸馏水。

电热鼓风干燥箱,苏海供热设备有限公司生产;集热式恒温加热磁力搅拌器,郑州长城科工贸有限公司生产;电热恒温水浴锅,郑州长城科工贸有限公司生产;粉末压片机,天津市科器高新技术公司生产;FA2004N 电子分析天平,上海精密科学仪器有限公司生产;721W 数显型分光光度计,上海光学仪器五厂有限公司生产;全自动比表面积及孔隙度分析仪,美国 Micromeritics 公司生产。

1.2 脱色剂制备

采用一定浓度的酸溶液将凹凸棒石黏土于一定温度下进行酸化处理,去除部分杂质和不溶物,静置一定时间后用蒸馏水洗涤至 pH 为中性,抽滤,滤饼于 105℃ 烘干,冷却至室温后磨成粉。将活性组分按照上述酸化后凹凸棒石黏土质量分数的 1% ~ 5% 进行添加复配并混合均匀,然后加入一定量的蒸馏水进行黏合,105℃ 烘干后放入马弗炉中进行焙烧,焙烧结束冷却后碾磨成粉,然后用压片机进行压片,筛选 20 ~ 30 目即得所需脱色剂。

1.3 吸附脱色评价实验

在固定床吸附脱色柱中装入 20 mL 上述制得的脱色剂产品,控制不同的流速和吸附温度,对副产乙二醇进行常压过柱吸附脱色。利用分光光度计分别测定脱色前溶液的吸光度 E_0 和经过固定床吸附床层脱色后溶液的吸光度 E_1 ,两者之差与 E_0 的比值即为该试样的脱色率。

2 结果和讨论

2.1 不同类型酸处理对凹凸棒石黏土脱色效果的影响

将凹凸棒石黏土分别采用 3% 的 CH_3COOH 、 H_3PO_4 、 HCl 和 H_2SO_4 的酸溶液进行处理,考察不同类型酸处理对凹凸棒石黏土微观结构及对乙二醇的脱色率的影响,实验结果如表 1 所示。

表 1 不同类型酸处理后凹凸棒石黏土微观结构及脱色变化

样品	$S_{\text{BET}}/$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}/$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	PZ/ nm	脱色率/ %
原土	296	0.078	7.46	43.8
CH_3COOH	257	0.072	8.73	52.4
H_2SO_4	235	0.052	11.43	60.8
H_3PO_4	246	0.064	11.76	65.4
HCl	232	0.058	14.86	73.6

由表 1 可见,凹凸棒黏土采用不同类型的酸处理后,比表面积和孔体积都呈现变小趋势,这是因为酸溶液中的 H^+ 取代了凹凸棒黏土八面体层内的 Mg^{2+} 等金属离子,从而导致八面体的溶解,进而影响四面体结构的塌陷;但酸溶液的处理导致凹凸棒黏土孔径都有一定的增大,主要原因是酸处理可以疏通孔通道,去除凹凸棒石黏土棒晶间的碳酸盐杂质和粘结物,其中采用 HCl 溶液处理后孔径增加最大。采用不同类型的酸处理后,脱色率都有一定的

(上接第 92 页)

- [3] Masato Kouzu, Atsuko Nakagaito, Jyu-suke Hidaka. Pre-esterification of FFA in plant oil transesterified into biodiesel with the help of solid acid catalysis of sulfonated cation-exchange resin[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 405: 36 - 44.
- [4] Lakhya Jyoti Konwar, Paivi Maki-Arvela, Eero Salminen, et al. Towards carbon efficient biorefining: Multifunctional mesoporous solid acids obtained from biodiesel production wastes for biomass conversion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 176/177: 20 - 35.
- [5] Okamura M, Takagaki A, Toda M, et al. Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon[J]. Chem Mater, 2006, 18(13): 3039 - 3045.
- [6] 周丽娜, 刘可, 华伟明, 等. 碳基磺酸化固体酸材料的制备及其催化性能[J]. 催化学报, 2009, 30(3): 196 - 200.
- [7] Chantamane Poonjarernsilp, Noriaki Sanoa, Hajime Tamon. Hydrothermally sulfonated single-walled carbon nanohorns for use as solid catalysts in biodiesel production by esterification of palmitic acid[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 147: 726 - 732.
- [8] Chinmay A Deshmane, Marcus W Wright, Abdessadek Lachgar, et

al. A comparative study of solid carbon acid catalysts for the esterification of free fatty acids for biodiesel production. Evidence for the leaching of colloidal carbon[J]. Bioresource Technology, 2013, 147: 597 - 60.

- [9] Iryanti Fatyasari Nata, Chairul Irawan, Primata Mardina, et al. Carbon-based strong solid acid for cornstarch hydrolysis[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2015, 230: 163 - 168.
- [10] 孟冠华, 李爱民, 张全兴. 活性炭的表面含氧官能团及其对吸附影响的研究进展[J]. 离子交换与吸附, 2007, 23(1): 88 - 94.
- [11] Jihye Ryu, Young-Woong Suh, Dong Jin Suh, et al. Hydrothermal preparation of carbon microspheres from mono-saccharides and phenolic compounds[J]. CARBON, 2010, 48: 1990 - 1998.
- [12] Suwannakarn K, Lotero E, Ngaosuwan K, et al. Simultaneous free fatty acid esterification and triglyceride transesterification using a solid acid catalyst with in situ removal of water and unreacted methanol[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(6): 2810 - 2818.
- [13] Di Serio M, Tesser R, Pengmei L, et al. Heterogeneous catalysts for bioiesel production[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(1): 207 - 217. ■