

硅胶负载 TEMPO 催化剂的制备及其分子氧氧化肉桂醇反应过程中催化性能

孟建*, 崔建兰, 雒冬梅, 谢美娜, 李修冒, 李彦宏
(中北大学化学工程系, 山西太原 030051)

摘要:构建了巯基/偶氮二异丁腈(-SH/AIBN)氧化还原引发体系,成功地实施了单体甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)在微米级硅胶微粒表面引发接枝聚合,制得接枝微粒 PGMA/SiO₂。然后,以4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(4-OH-TEMPO)为试剂,使 PGMA/SiO₂ 微粒表面的环氧基团发生开环反应,从而制得 TEMPO 固载微粒 PGMA/SiO₂-TEMPO,并研究了主要因素对固载化反应的影响,同时采用多种方法对产物进行表征。最后,将 PGMA/SiO₂-TEMPO 与 Fe(NO₃)₃ 组成共催化体系,催化氧化肉桂醇。结果表明,共催化体系在适宜条件下可有效地催化氧化肉桂醇,得到单一产物肉桂醛,反应 16 h 肉桂醛的产率可达 88%。此外,该催化剂具有良好的循环使用性能。

关键词:氮氧自由基;非均相催化剂;硅胶;分子氧;肉桂醇

中图分类号:O631

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)08-0055-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.08.013

Preparation of silica-supported TEMPO complex and its catalytic oxidation of cinnamyl alcohol with molecular oxygen

MENG Jian*, CUI Jian-lan, LUO Dong-mei, XIE Mei-na, LI Xiu-mao, LI Yan-hong
(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: A mercapto group/AIBN (-SH/AIBN) redox initiating system is developed. The surface-initiated free radical grafting polymerization of GMA is conducted to prepare PGMA grafted SiO₂ particles (PGMA/SiO₂). Then TEMPO-immobilized particles (PGMA/SiO₂-TEMPO) are obtained through the ring-opening reaction between epoxy groups on the surface of PGMA/SiO₂ and 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidinyl-1-oxy (4-OH-TEMPO). The effect of reaction parameters in the immobilization are investigated. A co-catalyst system consisting of PGMA/SiO₂-TEMPO and Fe(NO₃)₃ is used in the oxidation reaction of cinnamyl alcohol under mild conditions (at lower temperature and at ordinary pressure of oxygen), with molecular oxygen as oxidant. The experimental results show that this combined catalyst possesses high catalytic activity, and transform cinnamyl alcohol into cinnamic aldehyde with a yield of 90% in 16 h. This compositional catalyst has excellent recyclability.

Key words: silica gel particles; surface-initiated grafting-polymerization; immobilization; nitroxide free radical; molecular oxygen

将醇选择性氧化为相应的羰基化合物是一类重要的官能团转变^[1],许多转变方法或者反应条件苛刻,或者会产生大量污染环境的排放物,故采用绿色高效的分子氧、空气及过氧化氢为氧源受到广泛的关注^[2-3]。为有效提高分子氧(或底物)的反应活性,近些年研究者们提出了不同类型的催化剂^[4-6],而含4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(TEMPO)的催化体系反应条件温和,还能防止副反应的发生^[7-8]。目前使用的 TEMPO 催化剂多为均相催化剂,存在催化剂难以回收与难以循环使用等缺点^[9]。目前,有关 TEMPO 非均相固载的研究报道较少^[10-11],笔者以接枝微粒 PGMA/SiO₂ 为载体,通过开环反应实现 TEMPO 的固载。

固体微粒表面接枝大分子有“接枝到”法与“接

出”法 2 种基本化学接枝法^[12-13],笔者运用“接出”法实现 GMA 在硅胶表面接枝聚合,制备了接枝微粒 PGMA/SiO₂,再以 4-OH-TEMPO 为试剂,使 PGMA/SiO₂ 微粒表面的环氧基团发生开环成醚反应,从而实现 TEMPO 在接枝硅胶微粒表面的固载化,制得了固载微粒 PGMA/SiO₂-TEMPO。

肉桂醛是一种重要的添加剂和化工原料^[14-15],目前多使用负载贵金属 Pd 或 Au 等非均相催化剂^[16]。因此,采用分子氧绿色氧化肉桂醇为肉桂醛的合成路线备受关注,Fe(NO₃)₃·9H₂O 是一种廉价无毒的氧化剂,鉴于其含有高价态 Fe³⁺ 和硝酰阳离子,将其与 PGMA/SiO₂-TEMPO 相结合分子氧催化氧化肉桂醇。结果表明,该组合催化剂可高效将肉桂醇转化为肉桂醛,在绿色化催化氧化技术领域具

有一定的参考价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅胶, 120 ~ 160 目, 青岛海洋化工有限公司生产; 甲基丙烯酸缩水甘油酯, 苏州南航化工有限公司生产, 使用前经减压蒸馏提纯; 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基, 上海科瑞迪化学有限公司生产; 肉桂醇, 分析纯, 上海麦格林生化科技有限公司生产; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 天津市博迪化工有限公司生产; 三乙胺 (Et₃N), 济南鑫博化工有限公司生产; 其他试剂均为市售分析纯化学试剂。

1700 型傅里叶红外光谱仪 (FTIR), 美国 Perkin-Elmer 公司生产; 438VP 型扫描电子显微镜 (SEM), 英国 LEO 公司生产; UltiMate 3000 型液相色谱仪, C18 色谱柱, 美国 Dionex 公司生产; STA449 型热重分析仪, 德国耐驰公司生产。

1.2 PGMA/SiO₂-TEMPO 的制备与表征

1.2.1 接枝微粒 PGMA/SiO₂ 的制备

参照文献[17]所述的实验方法, 表面引发接枝制备 PGMA/SiO₂ 接枝微粒, 采用热失重法测定 PGMA/SiO₂ 的接枝度为 24.6 g/100 g, 并采用吡啶-盐酸法测定微粒表面环氧基团含量^[18], 二者所得结果相近。

1.2.2 PGMA/SiO₂-TEMPO 的制备及表征

在 100 mL 四口烧瓶中先加入 30 mL 溶剂 DMAC, 然后加入 0.8 g 接枝微粒 PGMA/SiO₂, 之后

称取 0.61 g 4-OH-TEMPO, 将其溶解于 20 mL DMAC 中后, 一并加入四口瓶中; 量取 2 mL 三乙胺加入到烧瓶中, 升温至 80℃, N₂ 保护下反应 12 h, 产物用蒸馏水和乙醇多次洗涤, 抽滤, 真空干燥至恒重, 得到固载微粒 PGMA/SiO₂-TEMPO。

利用红外光谱和扫描电镜确认其化学结构和微观形貌; 利用吡啶-盐酸法测定微粒表面环氧基团的剩余量, 从而求得 TEMPO 的固载量。

1.3 肉桂醇的催化氧化实验

称取 1.0 g 催化剂微粒 PGMA/SiO₂-TEMPO, 置于 100 mL 四口瓶中, 加入 50 mL 溶剂乙腈, 浸泡 2 h 后加入 0.78 g 助催化剂 Fe(NO₃)₃ 及 3.0 g 底物肉桂醇, 升温至 65℃, 以固定的流速 15 mL/min 通入 O₂, 恒温下反应 16 h。反应过程中, 间隔一定时间取样, 用高效液相色谱分析产物组成, 结果表明肉桂醛是唯一产物。同时计算肉桂醇的转化率。反应结束后, 抽滤, 并用无水乙醇和蒸馏水多次洗涤, 抽滤真空干燥, 以备循环使用。

2 结果与讨论

2.1 PGMA/SiO₂-TEMPO 制备过程

构建-SH/AIBN 表面引发体系, 引发 GMA 的表面接枝聚合, 最终制得接枝微粒 PGMA/SiO₂。由于微粒表面含有大量环氧基团, 以 4-OH-TEMPO 为试剂, 在碱性条件下, 使其与微粒表面的环氧基团发生开环反应, 从而实现 TEMPO 的固载, 制得非均相催化剂 PGMA/SiO₂-TEMPO。制备过程如图 1 所示。

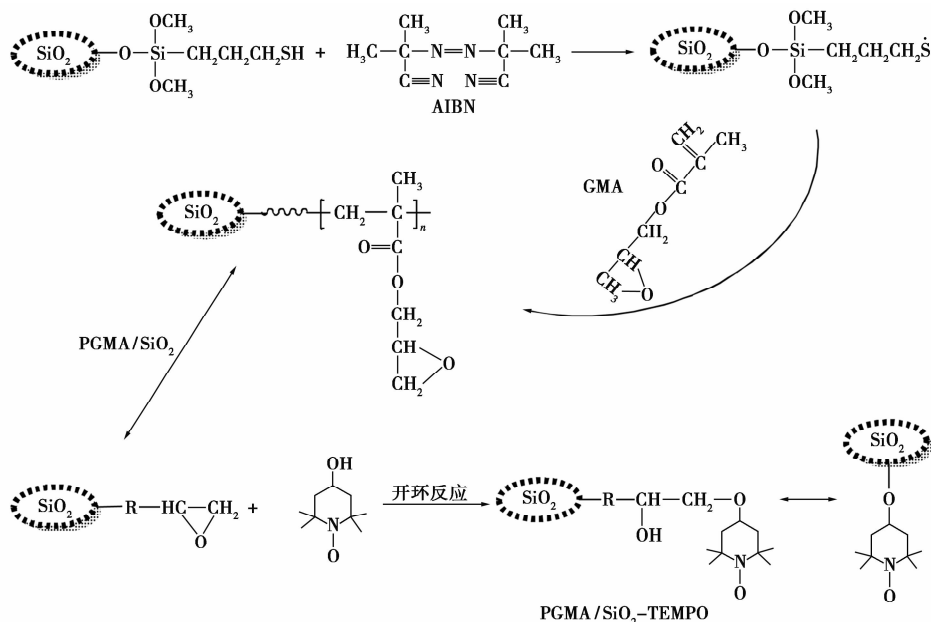
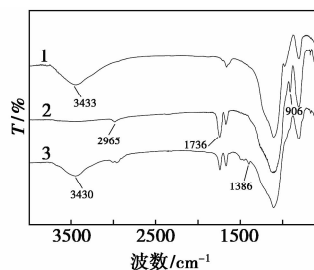


图 1 非均相催化剂 PGMA/SiO₂-TEMPO 的制备过程

2.2 PGMA/SiO₂-TEMPO 的表征

2.2.1 接枝微粒的红外光谱

3种微粒 SiO₂、PGMA/SiO₂ 和 PGMA/SiO₂-TEMPO 的红外光谱图如图 2 所示。



1—SiO₂; 2—PGMA/SiO₂; 3—PGMA/SiO₂-TEMPO

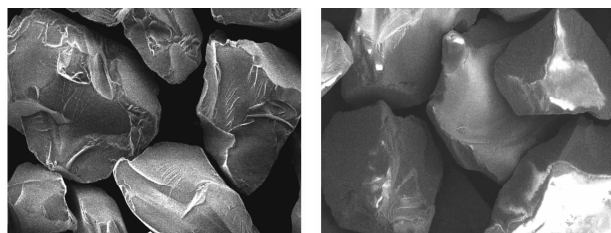
图 2 3种微粒的红外谱图

相比 SiO₂ 的红外谱图,接枝微粒 PGMA/SiO₂ 的红外谱图中,3 433 cm⁻¹附近与缩合态硅羟基及吸附水相关的吸收峰已大为减弱,于 906 cm⁻¹和 1 736 cm⁻¹处分别出现了 GMA 单体单元中环氧基和酯羰基的特征吸收峰,2 965 cm⁻¹处为 PGMA 聚合物主链亚甲基的伸缩振动吸收峰。

PGMA/SiO₂-TEMPO 谱图中,位于 906 cm⁻¹处的环氧键特征吸收峰大为消弱,同时在 1 386 cm⁻¹处出现了 N—O 键的伸缩振动吸收峰,而且由于环氧键开环反应,在 3 430 cm⁻¹处又出现了强烈的羟基伸缩振动吸收峰,充分表明 TEMPO 已固载于接枝硅胶微粒表面。

2.2.2 接枝微粒的形貌

SiO₂ 和 PGMA/SiO₂-TEMPO 的扫描电镜谱图如图 3 所示。由图 3(a)可知,接枝前 SiO₂ 颗粒表面比较粗糙,凹凸不平;而从图 3(b)可知,固载后的 SiO₂ 颗粒表面明显变得较为光滑,这是由于硅胶表面接枝了聚合物大分子 PGMA-TEMPO 起到填补包覆作用所致。



(a) SiO₂

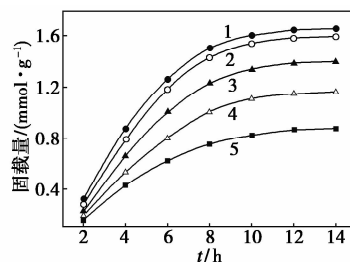
(b) PGMA/SiO₂-TEMPO

图 3 SiO₂ 和 PGMA/SiO₂-TEMPO 的扫描电镜谱图

2.3 主要因素对 TEMPO 固载化反应的影响

考察了各种反应条件对开环反应的影响。固定其他反应条件,不同温度下 TEMPO 固载量(Immobi-

lized Amount, *IA*) 随时间的变化曲线如图 4 所示。由图 4 可知,相同时间内随着温度的提高,*IA* 逐渐增大,这符合一般动力学规律。故适宜的反应温度为 80℃,反应时间 12 h。



1—85℃; 2—80℃; 3—75℃; 4—70℃; 5—60℃;
(溶剂:DMAC,投料比=1:2.5)

图 4 不同温度下 TEMPO 固载量随时间的变化曲线

溶剂的介电常数及反应条件对开环反应的影响分别如表 1、表 2 所示。

表 1 各种溶剂的介电常数

Solvent	DMAC	CHCl ₃	CCl ₄	Dioxane
介电常数(<i>c</i>)	37.8	4.81	2.24	2.21

表 2 反应条件对开环反应的影响

序号	<i>n</i> (EG) ^① : <i>n</i> (TEMPO)	催化剂 ^②	溶剂	反应时 间/h	<i>IA</i> / (mmol·g ⁻¹)
1	1:2.5	Et ₃ N	Dioxane	12	0.79
2	1:2.5	Et ₃ N	CCl ₄	12	0.93
3	1:2.5	Et ₃ N	CHCl ₃	12	1.29
4	1:2.5	Et ₃ N	DMAC	12	1.50
5	1:2.5	Bu ₃ N	DMAC	12	1.38
6	1:2.5	NaOH	DMAC	12	0.93
7	1:2.5	Na ₂ CO ₃	DMAC	12	0.85
8	1:1.5	Et ₃ N	DMAC	12	0.67
9	1:2.0	Et ₃ N	DMAC	12	0.94
10	1:2.2	Et ₃ N	DMAC	12	1.26
11	1:2.5	Et ₃ N	DMAC	12	1.49
12	1:3.0	Et ₃ N	DMAC	12	1.52

注:①EG 代表固载化微粒 PGMA/SiO₂-TEMPO 表面环氧基团物质的量;②催化剂的用量均为 15 mmol。

由表 1、表 2 可以看出,相同反应条件下,随着反应溶剂极性逐渐增强,*IA* 逐渐提高。由于环氧基团的开环反应属亲核取代反应,溶剂的极性越强,溶剂与亲核试剂 TEMPO 之间的偶极-偶极相互作用越强,越有利于其分子中羟基氢质子的脱去,有利于

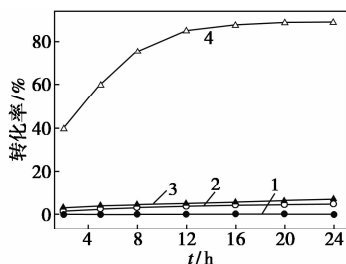
TEMPO 对环氧基团的亲核进攻,促进了亲核取代反应的进行。故选择 DMAC 为适宜的反应溶剂。

同理,增大亲核试剂 TEMPO 与环氧基团的摩尔比,其反应速率随之加快,IA 也逐渐提高。故适宜的反应物料摩尔比为 1:2.5,同时表明该反应为双分子亲核取代反应。

由表 2 还可以看出,4 种碱性催化剂对该反应有影响,相比于 Na_2CO_3 、 NaOH 、三乙胺、三丁胺均能很好地溶于反应体系,有利于反应进行,其中以三乙胺为最佳,向反应中加入三乙胺 15 mmol,IA 可达 1.50 mmol/g。

2.4 PGMA/SiO₂-TEMPO 催化氧化性能

以微粒 PGMA/SiO₂-TEMPO 为主催化剂,Fe(NO₃)₃ 为助催化剂,构成共催化体系,催化氧化底物肉桂醇,并分别在以下 3 种体系中进行氧化试验:①不加催化剂;②单独使用助催化剂 Fe(NO₃)₃;③单独使用主催化剂 PGMA/SiO₂-TEMPO。4 种反应体系中肉桂醇转化率随反应时间的变化曲线如图 5 所示。



1—不加催化剂;2—Fe(NO₃)₃;3—PGMA/SiO₂-TEMPO;
4—PGMA/SiO₂-TEMPO + Fe(NO₃)₃
(溶剂:乙腈,温度:65℃)

图 5 不同体系中肉桂醇转化率随时间的变化曲线

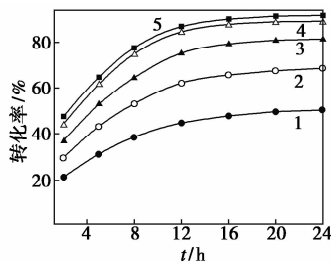
由图 5 可知,不加催化剂,单独使用主催化剂 PGMA/SiO₂-TEMPO 和单独使用助催化剂 Fe(NO₃)₃ 时,体系中肉桂醇几乎没有被氧化;当使用组合催化剂时,肉桂醇的转化率随反应时间的延长不断提高,反应 16 h 肉桂醇的转化率可达到 88%。

组合催化剂催化氧化过程中,在 Fe³⁺ 的氧化作用下,Fe³⁺ 还原为 Fe²⁺,TEMPO 发生单电子氧化过程,转化为具有极强氧化性的氮氧基阳离子,该氧化剂物种从肉桂醇分子中夺取氢,将其氧化为肉桂醛,而本身还原为 TEMPOH 形式。由于 NO₂⁻ 的氧化性强于 Fe³⁺,故可使还原态 Fe²⁺ 得以氧化转变为 Fe³⁺,而 NO₂⁻ 被还原为 NO₂⁻,体系中的分子氧又将

NO₂⁻ 离子氧化为 NO₃⁻。随着氧化-还原循环不断地进行,肉桂醇便持续不断地转化为肉桂醛^[8,19]

2.4.1 Fe(NO₃)₃ 用量的影响

固定主催化剂的用量,肉桂醇转化率随 Fe(NO₃)₃ 投加量的变化曲线如图 6 所示。



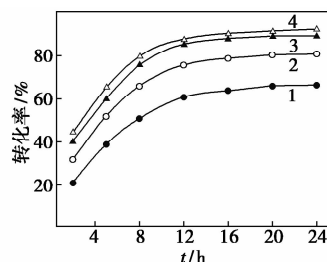
1—1:0.6;2—1:0.8;3—1:1.0;4—1:1.2;5—1:1.5
(溶剂:乙腈,温度:65℃)

图 6 Fe(NO₃)₃ 用量不同时肉桂醇转化率的变化曲线

由图 6 可知,随着 Fe(NO₃)₃ 用量的增加,肉桂醇的转化率逐渐增大,因此,固载的 TEMPO 与 Fe(NO₃)₃ 适宜摩尔比为 1:1.2,即适宜的助催化剂 Fe(NO₃)₃ 的投加量为 0.78 g。

2.4.2 组合催化剂用量的影响

固定其他反应条件,组合催化剂不同用量时,肉桂醇转化率随反应时间的变化曲线如图 7 所示



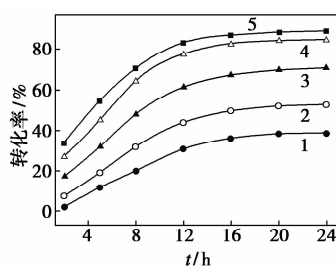
1—0.88 g;2—1.17 g;3—1.47 g;4—1.76 g
(温度:65℃,溶剂:乙腈)

图 7 共催化体系用量对肉桂醇转化率的影响

由图 7 可以看出,肉桂醇的转化率随组合催化剂用量的增加呈增高趋势,符合一般非均相催化反应的规律,当催化剂用量增加至一定量后,肉桂醇的转化率随催化剂用量的增加变化趋缓,此时,再加入过多的催化剂,反应速率几乎不再变化,故体系适宜的组催化剂用量为 1.47 g。

2.4.3 温度的影响

固定其他反应条件,在不同温度下进行肉桂醇的氧化反应,不同温度下肉桂醇转化率的变化曲线如图 8 所示。



1—35℃; 2—45℃; 3—55℃; 4—65℃; 5—75℃
(温度:65℃, 溶剂:乙腈)

图8 不同温度下肉桂醇的转化率的变化曲线

由图8可以看出,相同反应时间内,随反应温度的升高,肉桂醇的转化率不断增大,这是由于温度升高,反应速度加快。当温度升至75℃后,相同反应时间内肉桂醇转化率有所降低,故选择65℃为适宜的反应温度,在此温度下反应16h,肉桂醇的转化率可达到88%。

2.5 循环使用性能

相同反应条件下,分离回收的组合催化剂重复用于催化氧化肉桂醇,考察固体催化剂的循环使用性能。循环使用过程中肉桂醇转化率的变化情况如图9所示。

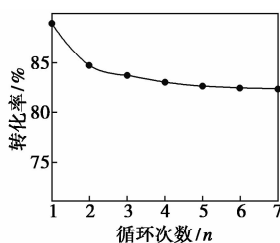


图9 循环使用次数对催化剂活性的影响

由图9可以看出,7次循环实验中,第2次重复使用时催化剂的活性有较大程度的下降,肉桂醇转化率从89%下降至84%,这是由于固载的TEMPO有机基团发生轻微的脱落,或者由物理吸附的TEMPO的解吸造成的,但在其后的5次循环使用过程中,肉桂醇的转化率基本保持稳定(83%左右),且在循环使用过程中,微粒的形态基本不变,充分表明固载化催化剂PGMA/SiO₂-TEMPO具有良好的稳定性,可以重复使用。

3 结论

采用—SH/AIBN氧化还原引发体系,表面引发接枝聚合制备接枝微粒PGMA/SiO₂,利用微粒表面的环氧基团与4-OH-TEMPO之间的开环反应,方便地实现TEMPO的固载,制备了非均相催化剂微

粒PGMA/SiO₂-TEMPO,将其与过渡金属盐Fe(NO₃)₃相结合形成组合催化剂,催化氧化肉桂醇,温和条件下高效地将肉桂醇氧化为肉桂醛,转化率达到88%,且肉桂醛是唯一产物。

参考文献

- [1] Wang LY, Li J, Lv Y, *et al.* Aerobic alcohol oxidation using a PdCl₂/N,N-dimethylacetamide catalyst system under mild conditions[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2011, 696 (20): 3257-3263.
- [2] Yoshida A, Takahashi Y, Ikeda T, *et al.* Catalytic oxidation of aromatic alcohols and alkylarenes with molecular oxygen over Ir/TiO₂ [J]. *Catalysis Today*, 2011, 164 (1): 332-335.
- [3] Yu J Y, Cao X H, Lu M. A novel and efficient catalytic system including TEMPO/acetaldoxime/InCl₃ for aerobic oxidation of primary amines to oximes[J]. *Tetrahedron*, 2014, 55 (42): 5751-5755.
- [4] Seyedi S M, Sandarous R, Zohuri G H. Novel cobalt (II) complexes of amino acids-Schiff bases catalyzed aerobic oxidation of various alcohols to ketones and aldehyde[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2010, 21 (11): 1303-1306.
- [5] Sake E T, Blyklluglu Z. Co(II) and Fe(II) phthalocyanines: Synthesis, characterization and catalytic activity on cyclohexene oxidation with different oxygen source[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2013, 745/746: 50-56.
- [6] Rahimi R, Gholamrezapor E, Naimijamal M R. Oxidation of benzyl alcohols to the corresponding carbonyl compounds catalyzed by copper(II) meso-tetra phenyl porphyrin as cytochrome P-450 model reaction[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2011, 14 (10): 1561-1568.
- [7] Liu J X, Ma S M. Room temperature Fe(NO₃)₃·9H₂O/TEMPO/NaCl-catalyzed aerobic oxidation of homopropargylic alcohols[J]. *Tetrahedron*, 2013, 69 (47): 10161-10167.
- [8] Wang X L, Liang X M. Aerobic oxidation of alcohols to carbonyl compounds catalyzed by Fe(NO₃)₃/4-OH-TEMPO under mild conditions[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, 29 (9): 935-939.
- [9] Wang L Y, Li J, Zhao X P, *et al.* An efficient and scalable room temperature aerobic alcohol oxidation catalyzed by iron chloride hexahydrate/mesoporous silica supported TEMPO [J]. *Tetrahedron*, 2013, 69 (30): 6041-6045.
- [10] B. Karimi, A. Biglari, J. H. Clark, *et al.* Green, transition-metal-free aerobic oxidation of alcohols using a highly durable supported organocatalyst[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2007, 46 (38): 7210-7213.
- [11] Liu L, Ma J J, Ji L Y, *et al.* Molecular sieve promoted copper catalyzed aerobic oxidation of alcohols to corresponding aldehydes or ketones[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 291 (1/2): 1-4.
- [12] Voronov A, Shafranska O. Dependence of thin polystyrene films stability on the thickness of grafted polystyrene brushes[J]. *Polymer*, 2003, 44 (1): 277-281.

方法计算求得,总孔容由相对压力为0.99时的氮气吸附量换算为液氮体积求得,利用BJH模型计算中孔孔径分布,微孔孔容和微孔比表面积利用 t -plot方法计算求得,由总孔容与微孔孔容的差值、比表面积与微孔比表面积的差值可计算得到活性炭的中孔孔容和中孔比表面积,以中孔孔容与总孔容的比值表示中孔率。

1.3 球形活性炭对溶菌酶吸附性能的测定

1.3.1 溶菌酶溶液标准曲线的测定

配置不同质量浓度的溶菌酶溶液,用紫外可见分光光度计(TU-1800PC型,北京普析生产)在280 nm波长处测定溶液吸光度,并绘制质量浓度和吸光度之间的标准曲线。

1.3.2 吸附等温线的测定

在不同初始质量浓度、体积均为25 mL的溶菌酶溶液中加入0.2 g S-120,37℃恒温振荡24 h,测定其吸附平衡质量浓度 ρ_e 。用式(1)可求得相应的平衡吸附量 q_e ,用 q_e 对 ρ_e 作图,即为吸附等温线。对于其余3种球形活性炭,重复以上操作并作图。

$$q_e = [(\rho_0 - \rho_e) \times V] / m \quad (1)$$

式中: ρ_0 为初始质量浓度,mg/L; ρ_e 为吸附平衡质量浓度,mg/L; q_e 为平衡吸附量,mg/g; V 为溶液体积,L; m 为所加球形活性炭的质量,g。

1.3.3 吸附动力学曲线的测定

分别配制初始质量浓度为100 mg/L,体积为1 L的溶菌酶溶液,加入2 g S-120,37℃恒温搅拌,在不同时间点 t 测量其质量浓度。根据式(2)计算其吸附量 q_t ,用 q_t 对 t 作图。对于其余3种球形活性炭,重复以上操作并作图。

$$q_t = [(\rho_0 - \rho_t) \times V] / m \quad (2)$$

式中: ρ_t 为 t 时刻质量浓度,mg/L; q_t 为 t 时刻吸附

量,mg/g。

1.3.4 测定2 h 吸附率

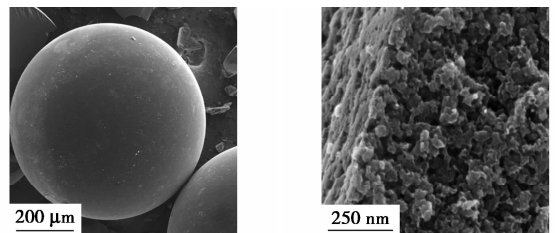
分别在初始质量浓度为50 mg/L,体积为25 mL的溶菌酶溶液中加入0.25 g S-120,37℃恒温振荡2 h,测定此时质量浓度 ρ_t ,按式(2)和式(3)计算吸附量和吸附率。对于其余3种球形活性炭,重复以上操作并进行计算。

$$\text{吸附率} = [(\rho_0 - \rho_t) / \rho_0] \times 100\% \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 球形活性炭的表面形貌及孔结构特征

S-120的SEM图如图1所示。由图1可见,球形活性炭表面光滑,其内部孔隙呈无规则蜂窝状分布,具有发达的孔隙结构,存在大量中孔。



(a) 表面形貌

(b) 内部孔隙结构

图1 S-120的SEM图

4种球形活性炭的 N_2 吸脱附曲线及BJH孔径分布曲线如图2所示,其 N_2 吸脱附等温线均为IV型。在相对压力为0~0.1的范围内,吸附量明显上升,这是由于微孔填充的作用;随后曲线趋于平缓,吸附量增加幅度减小;在相对压力为0.8~1.0的范围内吸附量又明显上升,出现滞后环,这是由于球形活性炭内部存在中孔,产生毛细管凝聚现象^[9]。由图2(b)可知,4种球形活性炭的中孔孔径在9~20 nm之间。

(上接第59页)

- [13] Gromadzki D, Makuška R, Netopilik M, et al. Comb copolymers of polystyrene-poly(tert-butyl(meth)acrylate) prepared by combination of nitroxide mediated polymerization and photoinduced iniferter technique[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(1): 59-71.
- [14] Parlett C M A, Durdell L J, Wilson K, et al. Selective oxidation of allylic alcohols over highly ordered Pd/meso- Al_2O_3 catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 44(10): 40-45.
- [15] Cheng S S, Liu J Y, Tsai K H, et al. Chemical composition and mosquito larvicidal activity of essential oils from leaves of different cinamomumsmophloeumprovenances[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(14): 4395-4400.
- [16] Vinod C P, Willson K, Lee A F. Recent advances in the heterogene-

ously catalysed aerobic selective oxidation of alcohols[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2011, 86(2): 161-171.

- [17] 孟建,陈璐璐,高保娇.在非水介质中表面引发接枝聚合法制备接枝微粒 PMAA/SiO₂ 及其对阿魏酸的氢键吸附性能研究[J]. *过程工程学报*, 2015, 15(4): 646-652.
- [18] Anirudhan T S, Senan P. Adsorptive potential of sulfonated poly(glycidylmethacrylate)-grafted cellulose for separation of lysozyme from aqueous phase: Mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profiles[J]. *Colloids and Surfaces A*, 2011, 377(1/3): 156-166.
- [19] Liaigre D, Breton T, Belgsir E M. Kinetic and selectivity control of TEMPO electro-mediated oxidation of alcohols[J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7(3): 312-316. ■