

# 接枝法制备磺酸基碳微球及其催化缩合反应的应用

陈诗渊, 曾丹林\*, 许可, 吴洁, 沈康文, 裴阳, 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:**以葡萄糖、烯丙基磺酸钠为原料, 分别采用引发接枝、水热接枝2种方法成功制备了磺酸基碳微球, 并通过 SEM、FT-IR、Boehm 滴定对催化剂进行表征, 结果表明, 磺酸基碳微球表面存在着大量—SO<sub>3</sub>H、—COOH、—OH 等活性官能团。同时考察了接枝法的制备工艺条件, 得出最佳引发接枝 SO<sub>3</sub>H 量为 0.965 mmol/g 和水热接枝 SO<sub>3</sub>H 量为 0.946 mmol/g。将该磺酸基碳微球应用于催化合成环己酮乙二醇缩酮反应中, 结果表明: 在催化剂质量分数为 15%, 带水剂用量为 15 mL, 反应时间为 3 h 的条件下, 产物最终的缩合收率可达 92.9%, 且引发接枝法制备的催化剂要优于水热接枝法制备的催化剂。

**关键词:**碳微球; 烯丙基磺酸钠; 接枝; 缩合反应

**中图分类号:** TB324

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)01-0088-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.01.020

## Preparation of sulfonated carbon microsphere and its application in catalytic condensation reaction

CHEN Shi-yuan, ZENG Dan-lin\*, XU Ke, WU Jie, SHEN Kang-wen, PEI Yang, 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:** The sulfonated carbon microspheres are prepared by initiation grafting method and hydrothermal grafting method, respectively, using glucose and sodium allylsulfonate as raw materials. The obtained sulfonated carbon microspheres are characterized by SEM, FT-IR and Boehm titration. The results show that a large amount of active functional groups, such as —SO<sub>3</sub>H, —COOH, —OH, are present on the surface of the sulfonated carbon microspheres. The optimal SO<sub>3</sub>H grafted by initiation grafting and hydrothermal grafting are 0.965 mmol/g and 0.946 mmol/g, respectively. The sulfonated carbon microspheres are used in the catalytic synthesis of cyclohexanone glycol ketal. The results show that the yield of the target product can reach 92.9% under the following conditions: 15% of the mass fraction of catalyst, 15 mL of the amount of water-carrying agent and 3 hours of reaction time. The catalytic activity of the sulfonated carbon microspheres prepared by initiation grafting method is better than that prepared by hydrothermal grafting method.

**Key words:** carbon microspheres; sodium allyl sulfonate; grafting; condensation reaction

碳微球是粒径为微米级球型碳材料, 具有良好的导电导热性及优良的界面性质, 可广泛应用于电池负极材料、催化剂载体<sup>[1-2]</sup>、吸附材料<sup>[3]</sup>、气体储运<sup>[4]</sup>等领域。目前, 碳微球制备方法主要可分为化学气相沉积<sup>[5]</sup>、电弧放电法<sup>[6]</sup>、模板法<sup>[7]</sup>、水热法<sup>[8]</sup>。其中, 由于水热法反应条件温和, 成本较低, 最终产物表面富含活性官能团, 能满足特定功能材料的要求, 成为当前的研究热点。碳微球因具有比表面积大, 表面能键合 SO<sub>3</sub>H、COOH、OH 等极性含氧官能团, 可作为清洁、优良的催化剂载体, 故在固体酸催化领域有着较为明显的优势。

在碳微球表面负载磺酸基团的方法较多, 通常将碳微球浸渍在浓硫酸中, 但该方法在洗涤的过程中

会产生大量的废酸, 不利于绿色环保。笔者以葡萄糖、烯丙基磺酸钠为原料, 分别通过引发接枝和水热接枝的方法在碳微球表面成功接枝了磺酸基团, 以环己酮和乙二醇为探针反应, 考察缩合反应的最佳工艺条件, 并评价磺酸基碳微球催化性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及仪器

葡萄糖、烯丙基磺酸钠(SAS)、过硫酸铵(APS)、乙醇、环己酮、环己烷、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

收稿日期: 2016-07-21

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。

限公司生产;Vertex70型红外光谱仪,德国Bruker公司生产。

## 1.2 实验步骤

引发接枝法:将10 g葡萄糖溶解于60 mL去离子水中,转移至100 mL水热反应釜中,在一定温度下水热炭化4 h,待反应釜冷却至室温,取出其中固体产物,经乙醇及水交替洗涤多次,过滤,置于90℃恒温干燥箱中烘干,得到的灰褐色粉末状碳微球,标记为G。将制得碳微球(G)和烯丙基磺酸钠混合后,加入四颈烧瓶中,在氮气保护下,缓慢滴加一定量的过硫酸铵溶液,在85℃下反应3 h。反应后固体产物过滤洗涤多次,置于烘箱中干燥。取一定量的固体粉末在稀硫酸中浸泡,用 $H^+$ 离子交换法将钠型转化为氢型,过滤,最终得到磺酸基碳微球产物,标记为G-SAS-I。水热接枝法:取1份10 g葡萄糖和5 g烯丙基磺酸钠溶解于60 mL去离子水中,转移至100 mL水热反应釜中,在一定温度下水热反应4 h,冷却后,取出固体产物经醇和水交替洗涤过滤多次,烘干,而后将固体粉末浸泡在稀硫酸中,过滤烘干,最终得到黑色粉末状碳微球,标记为G-SAS-H。

## 1.3 催化剂的表征

利用SEM观察催化剂的表面微观结构;利用FT-IR对催化剂表面的基团进行表征;利用元素分析确定催化剂中 $SO_3H$ 基团的数量;催化剂表面酸量的Boehm滴定<sup>[9]</sup>:将0.1 g磺酸基碳微球分别加入40 mL NaOH、 $Na_2CO_3$ 、 $NaHCO_3$ (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 $OH^-$ ,计算酸量。

## 1.4 缩合反应

将制备的磺酸基碳微球作为催化剂,以环己酮和乙二醇缩合反应来考察其酸催化性能。在100 mL三口烧瓶中加入0.15 mol乙二醇、0.1 mol环己酮和一定量的环己烷(带水剂),分别加入一定量的G-SAS-I或G-SAS-H催化剂,在温度大于90℃下水回流若干小时,反应结束后,取一部分产物在气相色谱Agilent HP6890puls上进行分析,计算产率。气相色谱测试条件:以10℃/min的速率,将柱温从100℃升到200℃,气化室温度为280℃,检测器温度为320℃。另取一部分产物,经饱和食盐水萃取,无水 $MgSO_4$ 干燥,收集172~179℃的馏分,即为产品,并通过红外对产品定性确定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的SEM图

以葡萄糖为原料,水热条件下制备的碳微球G,引发接枝法制备的碳微球G-SAS-I,水热接枝法制备的碳微球G-SAS-H的SEM图如图1所示。

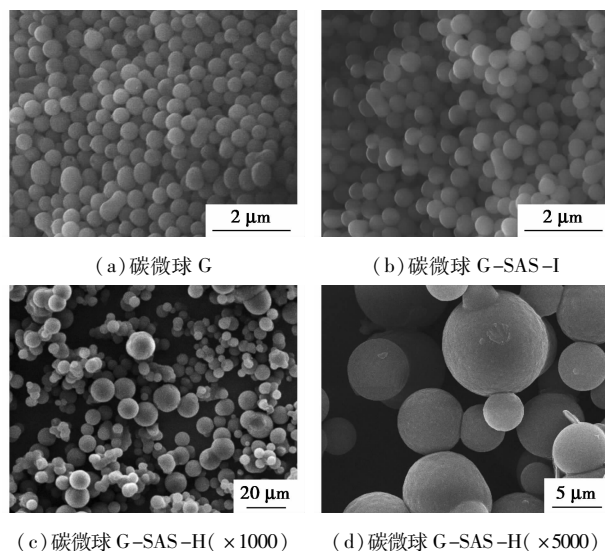
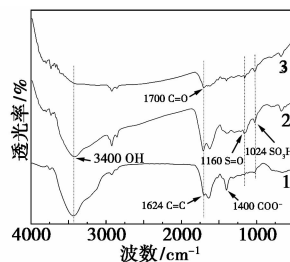


图1 碳微球G、碳微球G-SAS-I、碳微球G-SAS-H的SEM图

从图1(a)可以看出,在水热反应体系中,葡萄糖经脱水碳化后生成了粒径为0.3~0.5 μm的均一微球,且有少量交联;而从图1(b)可以看出,在碳微球表面引入丙基磺酸并没有破坏微球的微观形貌。从图1(c)、图1(d)可以看出,当添加SAS后,水热反应中生成的碳微球粒径增大到3~10 μm,说明在水热反应过程中,SAS促进了碳微球聚合<sup>[10]</sup>。因此,引发接枝法制备的固体酸微球粒径较小,能提供更多的接枝位点。

### 2.2 催化剂的FT-IR分析

以葡萄糖为原料,水热条件下制备的碳微球G,引发接枝法制备的碳微球G-SAS-I,水热接枝法制备的碳微球G-SAS-H的红外谱图如图2所示。



1—碳微球G;2—碳微球G-SAS-I;3—碳微球G-SAS-H

图2 碳微球G、碳微球G-SAS-I、碳微球G-SAS-H的红外谱图

从图 2 中可以看出,波数  $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$  附近处的宽峰是由 O—H 键伸缩振动引起的,说明碳微球 G、碳微球 G-SAS-I、碳微球 G-SAS-H 表面均含有大量的缔合羟基。 $1\ 702\ \text{cm}^{-1}$  处出现 C=O 的伸缩振动峰, $1\ 400\ \text{cm}^{-1}$  处为 O—H 面内弯曲振动峰,是羧酸中羟基的特征峰,两者结合说明碳微球 G、碳微球 G-SAS-I、碳微球 G-SAS-H 表面含有大量 COOH。 $1\ 624\ \text{cm}^{-1}$  处为 C=C 双键的伸缩振动,证明碳微球接枝 SAS 是共聚反应。图 2 中谱线 2、谱线 3 可以看出, $1\ 161\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 024\ \text{cm}^{-1}$  附近分别为 O=S=O 和  $\text{SO}_3\text{H}$  键的伸缩振动峰,而图 2 中谱线 1 两处并没有明显的吸收峰,表明引发接枝和水热接枝都成功地接枝上了磺酸基,磺酸基存在碳微球骨架中。结果表明:磺酸基碳微球 G-SAS-I 和 G-SAS-H 中存在着  $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$  等含氧官能团。

### 2.3 磺酸基碳微球的接枝法制备条件探索

SAS 和 APS 用量对引发接枝丙基磺酸钠的影响如图 3 所示。

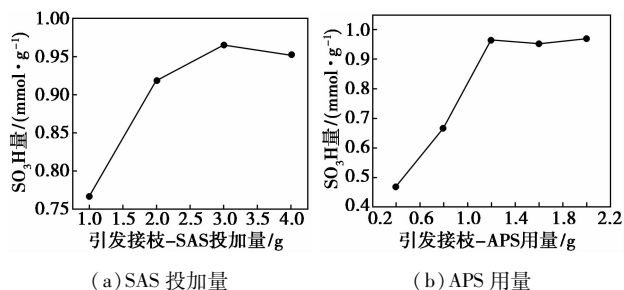


图 3 SAS 和 APS 用量对引发接枝丙基磺酸钠的影响

由图 3 可以看出,随着 SAS 投加量增加,有利于 SAS 与碳微球表面共聚,但 SAS 投加量超过 3 g 时,SAS 更容易发生自聚而导致  $\text{SO}_3\text{H}$  含量的下降。当 APS 引发剂用量增加时,体系中活性自由基数量增多,加快聚合反应进度,当 APS 质量超过 1.2 g,会引起少量的 SAS 自身爆聚而影响最终  $\text{SO}_3\text{H}$  含量。因此,选取最佳 SAS 质量为 3 g,APS 质量为 1.2 g。

水热接枝法制备碳微球(G-SAS-H)中,SAS 投加量和水热温度对水热接枝丙基磺酸钠的影响如图 4 所示。

由图 4(a)可以看出,在没有引发剂存在的条件下,水热接枝聚合需要较高的温度,在水热温度为  $200\ ^\circ\text{C}$  时,碳微球最大  $\text{SO}_3\text{H}$  量可达  $0.946\ \text{mmol/g}$ 。由图 4(b)可以看出,在水热体系中,碳微球骨架形成的初期,部分 SAS 与碳微球骨架发生多次共聚,增大了碳微球的粒径。所以,水热接枝比引发接枝

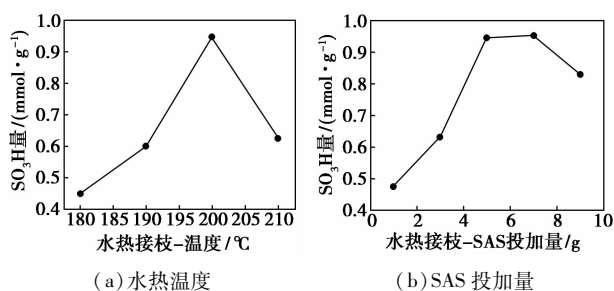


图 4 SAS 投加量和水热温度对水热接枝丙基磺酸钠的影响

需要更多 SAS 投加量,当 SAS 投加量高于 5 g 后,部分 SAS 倾向于发生自聚,不利于 SAS 和碳微球共聚反应。因此,选取最佳水热温度为  $200\ ^\circ\text{C}$  时,SAS 投加量为 5 g。

### 2.4 磺酸基碳微球催化缩合反应的研究

以磺酸基碳微球 G-SAS-I 为催化剂,考察环己酮和乙二醇反应的最佳反应条件。

#### 2.4.1 催化剂质量分数对缩合收率的影响

在醇酮摩尔比为 2:1,未加带水剂,加热回流 3 h 条件下,考察催化剂质量分数(占环己酮质量)对缩合反应的产率的影响,结果如图 5 所示。

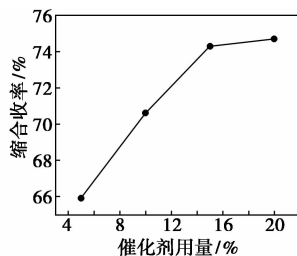


图 5 催化剂质量分数对缩合收率的影响

由图 5 可以看出,当催化剂质量分数为 15% 时,缩合收率接近最大值 74.3%。随着催化剂质量分数的增加,催化剂提供的酸性位点增多,催化效果显著提高;但当催化剂质量分数大于 15%,烧瓶底部出现黏稠的焦状聚合物,副反应增多,影响产品质量,因此最佳的催化剂质量分数为 15%。

由于缩合反应过程中会产生一部分水,因此,除去反应体系中水,有利于缩合反应向正方向进行。常用的带水剂有苯、甲苯、环己烷,都能与水形成共沸,考虑绿色低毒,选用环己烷作带水剂。在醇酮摩尔比为 2:1,催化剂质量分数为 15%,分水回流 3 h 条件下,考察带水剂用量对缩合收率的影响,结果如图 6 所示。

由图 6 可以看出,缩合收率随着带水剂用量的提高而增大,当带水剂用量为 15 mL 时,缩合收率

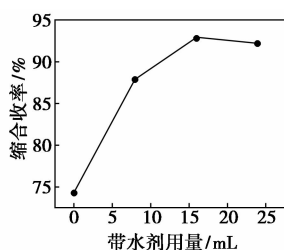


图6 环己烷带水剂用量对缩合收率的影响

最大,达到 92.9%。因此,选取最佳环己烷带水剂用量为 15 mL。

#### 2.4.3 反应时间对缩合收率的影响

在醇酮摩尔比为 2:1,催化剂质量分数为 15%,带水剂用量为 15 mL 条件下,考察反应时间(0.5、1、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5 h)对缩合收率的影响,结果如图 7 所示。

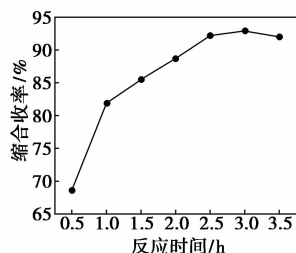


图7 反应时间对缩合收率的影响

从图 7 可以看出,反应初期,分水速率较快,缩合收率随反应时间的增加呈现显著上升趋势,当反应时间为 3 h,反应趋于平衡,缩合收率达到最大值 92.9%。

#### 2.5 缩合反应产物定性分析

环己酮乙二醇缩酮产品红外谱图如图 8 所示。

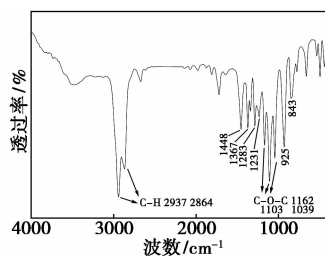


图8 环己酮乙二醇缩酮产品红外谱图

由图 8 可以看出,2 937、2 864、1 448、1 367、1 283、1 231、1 163、1 103、1 039、925、843  $\text{cm}^{-1}$  处的谱峰与环己酮乙二醇缩酮的标准谱的谱峰相一致;且在 2 937、2 864  $\text{cm}^{-1}$  处为碳氢键伸缩振动吸收峰,在 1 163、1 103、1 039  $\text{cm}^{-1}$  附近为六元环缩酮结构中 C—O—C 的特征吸收峰,未出现醇羟基吸收峰,在 1 716  $\text{cm}^{-1}$  附近出现 C=O 微量的吸收峰,这是由少量未分离环己酮造成的。经 GC 定量测定,

产物纯度为 96.15%,并推测杂质主要成分为环己酮。

#### 2.6 2 种磺酸基碳微球的比较

2 种磺酸基碳微球酸量及催化性能如表 1 所示。

表 1 2 种磺酸基碳微球酸量及催化性能的比较

样品	$\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$				
	总酸量	$\text{SO}_3\text{H}$	$\text{COOH}$	$\text{OH}$	缩合收率/%
G-SAS-I	6.055	0.965	1.285	3.805	92.9
G-SAS-H	5.765	0.946	0.322	4.497	86.8

由表 1 可以看出,G-SAS-I 表面总酸量为 6.055  $\text{mmol/g}$ , $\text{SO}_3\text{H}$  含量 0.965  $\text{mmol/g}$ ,均大于 G-SAS-H 表面的总酸量和  $\text{SO}_3\text{H}$  含量。 $\text{SO}_3\text{H}$  是催化反应中主要的活性基团,是提供 B 酸的主要基团,因此 G-SAS-I 催化环己酮和乙二醇时表现出更优的催化效率,最终缩合收率为 92.9%。

#### 3 结论

利用 2 种接枝聚合法(引发接枝法、水热接枝法)成功地在碳微球表面接枝  $\text{SO}_3\text{H}$ 。经表面酸量和催化性能比较,引发接枝法比水热接枝法更具有优势。

(1)当 SAS 投加量为 3 g,APS 用量为 1.2 g 时,磺酸基碳微球 G-SAS-I 最大  $\text{SO}_3\text{H}$  量可达 0.965  $\text{mmol/g}$ ;当水热温度为 200 $^{\circ}\text{C}$ ,SAS 投加量为 5 g 时,磺酸基碳微球 G-SAS-H 最大  $\text{SO}_3\text{H}$  量可达 0.946  $\text{mmol/g}$ 。

(2)磺酸基碳微球 G-SAS-I 粒径为 0.3 ~ 0.5  $\mu\text{m}$ ,磺酸基碳微球 G-SAS-H 粒径为 5 ~ 12  $\mu\text{m}$ ,两者表面均存在着大量— $\text{SO}_3\text{H}$ 、— $\text{COOH}$ 、— $\text{OH}$  等活性官能团。

(3)在催化剂质量分数为 15%,带水剂用量为 15 mL,反应时间为 3 h 的条件下,磺酸基碳微球 G-SAS-I 催化环己酮和乙二醇的缩合收率可达 92.9%。

#### 参考文献

- [1] Yang Ruizhi, Qiu Xinping, Zhang Huairuo, *et al.* Monodispersed hard carbon spherules as a catalyst support for the electrooxidation of methanol[J]. Carbon,2005,43:11-16.
- [2] Liang Xuezheng, Zeng Minfeng, Qi Chenze. One-step synthesis of carbon functionalized with sulfonic acid groups using hydrothermal carbonization[J]. Carbon,2010,48:1844-1848.

碎强度,以脱氯剂的径向抗压碎强度平均值来评价脱氯剂的机械强度。

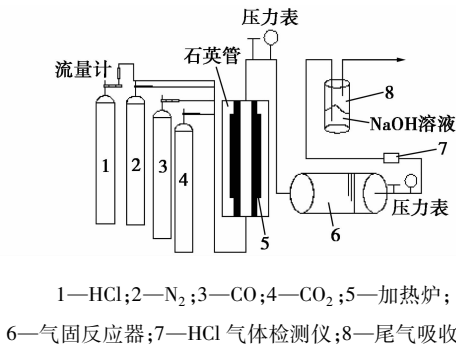
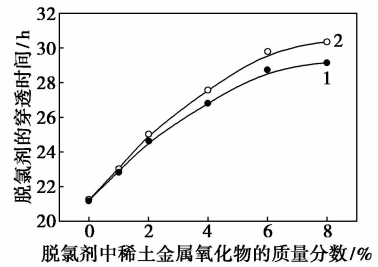


图1 HCl 气体脱除试验装置

## 2 试验结果与讨论

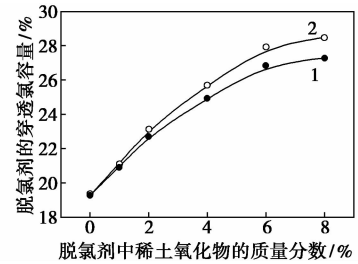
稀土氧化物对高炉炉顶煤气中HCl气体脱除过程的影响如图2~图4所示,从图2~图4中可以看出以下两点:

(1)随着脱氯剂中CeO<sub>2</sub>和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分数的增加,脱氯剂穿透时间延长,穿透氯容量提高,脱氯剂的化学性能得到明显改善;La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>改善脱氯剂化学性能的幅度要略高于CeO<sub>2</sub>。当脱氯剂中CeO<sub>2</sub>和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分数由0%提高到6%时,脱氯剂的穿透时间由21.19 h和21.19 h分别增加到28.72 h和29.79 h,脱氯剂穿透氯容量分别由19.28%和19.28%提高到26.84%和27.91%。脱氯剂中CeO<sub>2</sub>和La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分数每增加1%,脱氯剂穿透时间分别平均提高1.26 h和1.43 h,脱氯剂穿透氯容量分别平均提高1.26%和1.44%。当脱氯剂中CeO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>质量分数由6%到8%时,脱氯剂穿透时间分别由28.72 h和29.79 h增加到29.14 h和30.34 h,脱氯剂穿透氯容量分别由26.84%、27.91%提高到27.26%、28.46%,脱氯剂中CeO<sub>2</sub>



1—含CeO<sub>2</sub>的脱氯剂穿透时间;2—含La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的脱氯剂穿透时间

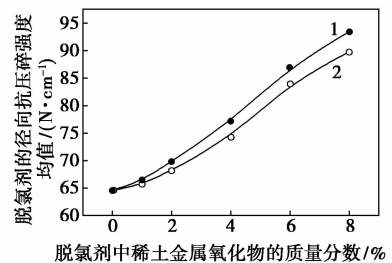
图2 稀土氧化物对高炉炉顶煤气脱氯剂穿透时间的影响



1—含CeO<sub>2</sub>的脱氯剂穿透氯容量;

2—含La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的脱氯剂穿透氯容量

图3 稀土氧化物对高炉炉顶煤气脱氯剂穿透氯容量的影响



1—含CeO<sub>2</sub>的脱氯剂的径向抗压碎强度均值;

2—含La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的脱氯剂的径向抗压碎强度均值

图4 稀土氧化物对高炉炉顶煤气脱氯剂机械强度的影响

(上接第91页)

- [3] Qi Xinhua, Li Luyang, Tan Tengfei, *et al.* Adsorption of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid by functional carbon microspheres from hydrothermal carbonization of cellulose [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47: 2792 - 2798.
- [4] Sevilla M, Fuertes A B. Sustainable porous carbons with a superior performance for CO<sub>2</sub> capture [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 1765 - 1766.
- [5] Kan X. Molecularly imprinted polymers microsphere prepared by precipitation polymerization for hydroquinone recognition [J]. *Talanta*, 2008, 75: 22 - 26.
- [6] Batchelor-McAuley C, Wildgoose G G, Compton R G, *et al.* Copper oxide nanoparticle impurities are responsible for the electro-analytical detection of glucose seen using multiwalled carbon nano-

tubes [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 132: 356 - 360.

- [7] Lee J K, Park Y K, Kim H Y, *et al.* Fabrication of mesoporous carbon materials from non-mesoporous silica spheres templates [J]. *Bull Korean Chemical Society*, 2005, 26: 709 - 710.
- [8] Zhang Baohua, Ren Jiawen, Liu Xiaohui, *et al.* Novel sulfonated carbonaceous materials from *p*-toluenesulfonic acid/glucose as a high-performance solid-acid catalyst [J]. *Catalysis Communications*, 2010, 11: 629 - 632.
- [9] 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.
- [10] 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. ■