

磁性碳基固体酸微球催化剂的制备 及其催化性能研究

王 勋 曾丹林 丁 泉 沈康文 裴 阳 陈诗渊 王光辉*

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

摘 要 采用水热法制备得到具有磁响应性能的碳基固体酸微球催化剂,采用扫描电镜、振动样品磁强计、X 射线衍射仪、红外光谱仪、热重分析仪和 Boehm 滴定等手段对其进行表征,并探讨了催化剂制备条件对碳基固体酸微球催化剂催化性能的影响。结果表明:微球直径为 $1.1\sim 1.3\mu\text{m}$ 时,其饱和磁化强度为 4.25emu/g ,具有 Fe_3O_4 的特征衍射峰,且表面具有大量的酸性官能团;在磺化温度为 120°C 、磺化时间为 8h 、浓硫酸用量为 15mL 时,催化剂酸量达到 2.84mmol/g 。将催化剂应用于油酸与甲醇的酯化反应,当催化剂质量为油酸质量的 7.5% ,甲醇与油酸摩尔比为 $24:1$,酯化温度为 90°C ,酯化时间为 3h 时,酯化率达到 89.43% 。

关键词 磁响应性能,固体酸,微球,酯化

Preparation and catalysis of magnetic carbon-based solid acid micropheres

Wang Xun Zeng Danlin Ding Xiao Shen Kangwen Pei Yang Chen Shiyuan Wang Guanghui

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

Abstract Magnetic carbon-based solid acid microsphere catalysts were prepared by hydrothermal method and were characterized by scanning electron microscopy, vibrating sample magnetometer, X-ray diffraction, fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis and Boehm titration. The effect of preparation conditions on catalytic performance of micropheres was discussed. The results showed that the diameter and saturated magnetization of microspheres were 1.1 to $1.3\mu\text{m}$ and 4.25emu/g , respectively. The characteristic diffraction peaks of ferric oxide can be observed and a large number of acid functional groups were present on the surface of micropheres. The maximum acid density was 2.84mmol/g when the sulfonation temperature 90°C , the time 8h and the amount of concentrated sulfuric acid 15mL . The as-prepared catalyst was used to catalyze the esterification reaction of oleic acid and methanol. The results showed that when the mass of the magnetic solid acid catalyst was 7.5% of oleic acid, the molar ratio of methanol to oleic acid was $24:1$, the esterification temperature 90°C and the esterification time 3h , the esterification rate reached 89.43% .

Key words magnetic response, solid acid, microsphere, esterification

硫酸、氢氟酸等液体酸是化工生产中常用的催化剂,但液体酸存在着腐蚀设备、不易与液相产物分离等问题,固体酸代替液体酸已成为研究者的共识^[1-2]。近年来,碳基固体酸因其具有成本低、热稳定性好、酸密度高和环境友好等优点而备受关注,被认为是最有潜力代替硫酸等液体酸的催化剂之一^[3-4],碳基固体酸在酯化^[5]、水解^[6]、烷基化^[7]和缩

合^[8]反应中均有良好的表现。陈诗渊等^[8-9]以葡萄糖为碳源,采用浓硫酸直接磺化法和接枝法制备出多种不同类型的碳基固体酸微球,为了便于催化剂的回收再利用,笔者在此基础上制备出了具有磁响应性能的碳基固体酸微球催化剂。

本研究分别以葡萄糖和溶剂热法制备的 Fe_3O_4 为碳源和赋磁剂,通过水热法制备得到磁性碳微球,

基金项目:国家自然科学基金(21473126);湖北省教育厅基金(B2014094);湖北省煤转化与新型炭材料重点实验室开放基金(WKDM201506)

作者简介:王勋(1992-),男,硕士,主要研究方向为清洁能源和化工环保。

联系人:王光辉。

后经焙烧、磺化反应得到磁性碳基固体酸微球催化剂,并考察了其在油酸和甲醇的酯化反应中的催化效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、聚乙二醇、乙二醇、醋酸钠(NaAc)、葡萄糖、油酸、甲醇、酚酞、氢氧化钠、盐酸、硫酸,均为分析纯。

扫描电子显微镜(SEM, Nova 400 Nano 型), FEI 香港有限公司;X 射线衍射仪(XRD, XPert Pro MPD 型), 荷兰 Philips 公司;红外光谱仪(FT-IR, Vertex 70 型), 德国 Bruker 公司;振动样品磁强计(VSM, JDAW-2000B 型), 吉林长春英普公司;热重分析仪(TG-DTG, STA449F3 型), 德国 NETZSCH 公司。

1.2 催化剂的制备

准确称取 2.0g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5.4g NaAc 和 1.5g 聚乙二醇溶解于 60mL 乙二醇中,其后转移至 100mL 水热反应釜 200℃ 反应 8h,待反应釜冷却后磁力收集反应产物,洗涤、干燥得到 Fe_3O_4 粒子^[10]。

称取 0.2g 上述制备的 Fe_3O_4 加入到 60mL 浓度 $c(\text{A})=0.3\text{mol/L}$ 葡萄糖溶液中,经超声分散后转移至 100mL 水热反应釜中 190℃ 反应 4h,待反应釜冷却后磁力收集反应产物,经乙醇充分洗涤、干燥,冷却后的样品记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ 。将干燥后的样品置于管式炉中在 N_2 氛围中 500℃ 焙烧 4h,冷却后的样品记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T}$ 。将 1.0g $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T}$ 和一定量浓硫酸混合,在 120℃ 下磺化反应一段时间,冷却后用去离子水洗涤至中性,磁力收集磺化产物,经干燥后得到磁性碳基固体酸微球,记为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T-S}$ 。

1.3 催化剂的表征

用 Boehm 滴定表征催化剂表面酸量^[9];用 SEM 表征催化剂的微观结构和形貌;用 XRD 表征催化剂的晶型结构;用 FT-IR 表征催化剂表面的官能团;用 VSM 表征催化剂的磁性性能,用 TG-DTG 表征催化剂的热稳定性。

1.4 催化剂的活性评价

在三口烧瓶中加入一定量的油酸、甲醇和磁性碳基固体酸微球,并在一定温度下回流一段时间,反应结束后,磁性分离催化剂并对液体进行真空干燥以除去生成的水和未反应的甲醇得到产物,根据国标 GB/T 5530—2005 测量产物的酸值,以油酸转化

率为活性评价指标,计算公式见式(1)。

$$\eta = \frac{E_0 - E_1}{E_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, η 为油酸的转化率,%; E_0 为原料油酸的酸值,mg/g; E_1 为产物的酸值,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T-S}$ 的 SEM 图见图 1。

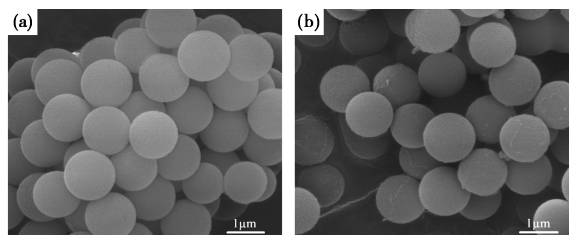


图 1 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T}$ (a)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T-S}$ (b)的 SEM 图

由图可知,焙烧后得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T}$ 为球形结构,微球直径为 1.1~1.3 μm ,粒径较为均一,分散性良好;磁性碳微球经浓硫酸磺化后,其形貌并没有发生明显的变化。

2.2 XRD 分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T-S}$ 的 XRD 谱图见图 2。

由图可知,热处理前后, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T}$ 的衍射峰没有发生明显的变化,均出现了 Fe_3O_4 晶体 220、311、400、422、511 和 440 晶面的 6 个特征衍射峰($2\theta=30.36^\circ$ 、 35.61° 、 43.39° 、 53.47° 、 56.90° 、 62.68°)。磺化后, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T-S}$ 的衍射峰有所减弱,但仍然存在 Fe_3O_4 的特征衍射峰。 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T-S}$ 在 $2\theta=20\sim 28^\circ$ 之间出现的弱衍射峰,可归属于碳面的衍射峰。

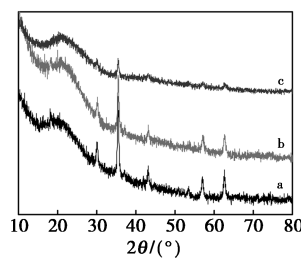


图 2 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T}$ (b)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T-S}$ (c)的 XRD 谱图

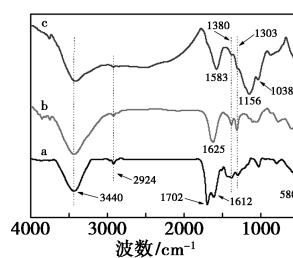


图 3 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T}$ (b)和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T-S}$ (c)的 FT-IR 谱图

2.3 FT-IR 分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T-S}$ 的 FT-IR 谱图见图 3。

由图可知, 3440cm^{-1} 处为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰; 2924cm^{-1} 处为脂肪族中 C-H 的伸缩振动峰; 1583 、 1612 和 1625cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 的特征峰; 1702cm^{-1} 处为磁性碳微球中芳香环上 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰。与 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T}$ 相比, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T-S}$ 在 580cm^{-1} 处的 Fe_3O_4 伸缩振动峰仍然存在, 表明在磺化反应后, 磁性固体酸微球中仍然含有 Fe_3O_4 , 使得制备得到的碳微球具有一定的磁响应性能。此外, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T}$ 在 $1020 \sim 1380\text{cm}^{-1}$ 范围内的峰为芳香环上 $-\text{OH}$ 的特征峰^[11], 在该波数范围内, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T-S}$ 在 1038 和 1156cm^{-1} 处出现了两个新的特征峰, 分别归属于磺酸基 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 对称和反对称伸缩振动峰^[9,12], 这表明磺酸基已经成功引入到磁性碳微球的表面。

2.4 VSM 分析

$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T-S}$ 的 VSM 谱图见图 4。

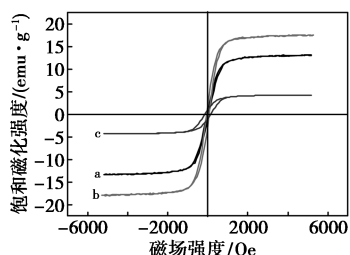


图 4 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ (a)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T}$ (b) 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T-S}$ (c) 的 VSM 谱图

由图可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C}$ 的饱和磁化强度为 13.13emu/g , 在 500°C 热处理条件下, Fe_3O_4 表面的碳壳在高温下进一步热解得到 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T}$, 生成 H_2O 、 CO 和 CO_2 等小分子逸出, 使得碳微球中 Fe_3O_4 含量增大, 饱和磁化强度增加到 17.59emu/g 。而 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T-S}$ 的饱和磁化强度为 4.25emu/g , 表明制备得到的磁性碳基固体酸微球具有一定的磁性, 可以在外加磁场的作用下将其从反应体系中分离。

2.5 TG-DTG 分析

磁性碳基固体酸微球的催化作用主要得益于其表面的磺酸基团, 磺酸基团的热稳定性对催化剂的应用范围具有重要的意义。 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T-S}$ 的 TG-DTG 曲线见图 5。由图可知, 催化剂在 $20 \sim 150^\circ\text{C}$ 和 $150 \sim 295^\circ\text{C}$ 处存在两个连续的失重峰, 前者在温度低于 100°C 时失重较快, 这主要是由催化剂失水

所造成的, 之后的失重主要是由于催化剂中各种官能团的分解, 在 210°C 处存在着较大的失重, 这主要是催化剂中的磺酸基团在高温下分解的结果^[13], 因此催化剂可以在 210°C 以下保持稳定, 适用于反应温度低于 210°C 的反应。

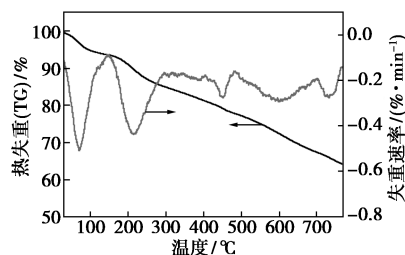


图 5 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{C-T-S}$ 的 TG-DTG 曲线图

2.6 催化剂制备条件对催化剂酸量及催化活性的影响

催化剂的催化活性以油酸和甲醇的酯化反应中油酸的酯化率为评价指标, 酯化反应条件为酯化温度 90°C 、酯化时间 2h、甲醇油酸摩尔比为 8:1、催化剂质量为油酸质量的 7.5%。

2.6.1 磺化时间对催化剂酸量和催化活性的影响

在磺化温度为 120°C , 浓硫酸加入量为 10mL 的条件下, 考察磺化时间对催化剂酸密度和催化性能的影响, 结果见图 6。由图可知, 随着磺化时间的延长, 催化剂的酸量从 2h 时的 1.38mmol/g 增大到 8h 时的 2.63mmol/g , 油酸的酯化率也由 56.31% 增大到 75.82%, 继续延长磺化时间到 10h 时, 酸量和酯化率均没有产生明显的变化。随着磺化时间的延长, 磁性碳微球与浓硫酸的接触更加充分, 更多的磺酸基团与磁性碳微球表面的芳香碳相结合, 形成较为稳定的共价键, 当磺化时间较长时, 磁性碳微球表面能与磺酸基团形成共价键的活性位点已趋于饱和, 继续延长反应时间, 酸量和酯化率都不再发生变化。因此, 8h 为较理想的磺化时间。

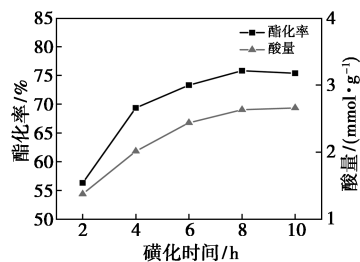


图 6 磺化时间对催化剂酸量和催化活性的影响

2.6.2 浓硫酸用量对催化剂酸量和催化活性的影响

在磺化温度为 120°C , 磺化时间为 8h 的条件下, 考察浓硫酸用量对催化剂酸密度和催化性能的

影响,结果见图 7。适当增加浓硫酸用量,有利于提高磁性碳基固体酸微球催化剂的酸量,其催化效果也得以改善。由图可知,当浓硫酸用量为 15mL 时,催化剂的酸量和油酸的酯化率趋于平衡,分别达到了 2.84mmol/g 和 78.31%,继续增大浓硫酸用量,催化剂的酸量和油酸的酯化率并不能得到有效改善,因此当浓硫酸用量为 15mL 时,有较好的磺化效果。

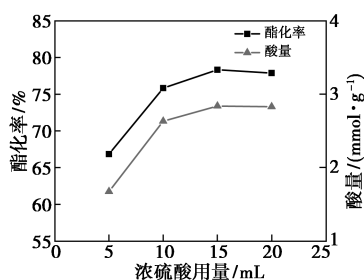


图 7 浓硫酸用量对催化剂酸量和催化活性的影响

2.7 催化剂催化酯化反应的研究

综上,最佳工艺条件:磺化温度为 120℃,磺化时间为 8h,浓硫酸用量为 15mL。考察最佳工艺条件下所制备的催化剂在催化油酸和甲醇的酯化反应中的性能变化情况。

2.7.1 催化剂用量对催化性能的影响

在酯化温度为 90℃、酯化时间为 2h、甲醇油酸摩尔比为 8:1 的条件下,分别取催化剂质量为油酸质量的 0%、2.5%、5%、7.5%、10% 和 12.5%,考察催化剂用量对酯化率的影响,结果见图 8。

由图可知,不使用催化剂的情况下,甲醇与油酸几乎不反应;当催化剂用量从 0% 上升到 7.5% 时,酯化率立即从 4.22% 上升到 78.31%;继续加入催化剂,酯化率变化不明显,这是因为随着催化剂用量的增加,催化剂所提供的活性中心增多,酯化率越高,当催化剂用量增加到一定程度后,催化剂提供的活性中心足以满足当前酯化条件下的要求,继续加大催化剂用量,酯化率不再变化。

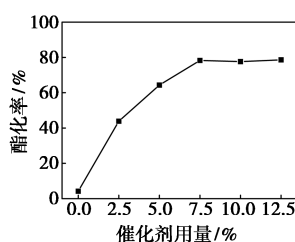


图 8 催化剂用量对催化性能的影响

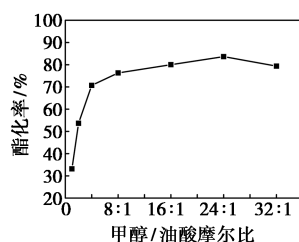


图 9 甲醇/油酸摩尔比对催化性能的影响

2.7.2 甲醇/油酸摩尔比对催化性能的影响

在酯化温度为 90℃、酯化时间为 2h、催化剂质量为油酸质量 7.5% 的条件下,分别取甲醇油酸的

摩尔比为 1:1、2:1、4:1、8:1、16:1、24:1 和 32:1,考察甲醇油酸摩尔比对酯化率的影响,结果见图 9。

由图可知,当甲醇油酸摩尔比小于 8:1 时,油酸酯化率上升较快,继续增大甲醇油酸摩尔比,油酸酯化率上升较为缓慢,当甲醇油酸摩尔比为 24:1 时,油酸的酯化率达到最大值 83.66%,继续增加甲醇用量,油酸的酯化率反而有所下降,因为过量甲醇会降低油酸和催化剂的浓度,对油酸的酯化带来不利影响。因此,甲醇与油酸的最佳摩尔比为 24:1。

2.7.3 酯化反应温度对催化性能的影响

在酯化时间为 2h、催化剂质量为油酸质量的 7.5%、甲醇油酸的摩尔比为 24:1 的条件下,考察反应温度(60、75、90、105 和 120℃)对酯化率的影响,结果见图 10。

由图可知,随着酯化温度从 60℃ 上升至 90℃,酯化率从 57.37% 上升至 83.66%,当温度继续上升时,酯化率变化不明显。因此,选择 90℃ 作为酯化反应的最佳反应温度。

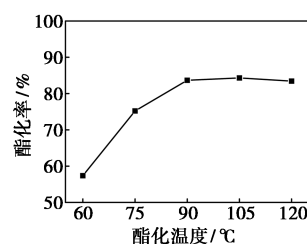


图 10 酯化温度对催化性能的影响

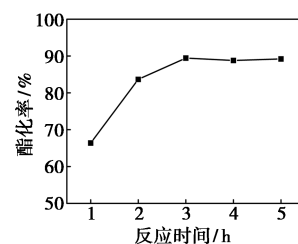


图 11 反应时间对催化性能的影响

2.7.4 反应时间对催化性能的影响

在酯化温度为 90℃、催化剂质量为油酸质量的 7.5%、甲醇油酸的摩尔比为 24:1 的条件下,考察反应时间(1、2、3、4 和 5h)对酯化率的影响,结果见图 11。

由图可知,随着反应时间从 1h 上升至 3h 时酯化率上升比较明显;当反应时间为 3h 时,酯化率达到最大,为 89.43%;当反应时间大于 3h 时,酯化率变化已经不明显。因此,选择最佳的反应时间为 3h。

3 结论

采用水热法成功制备得到具有磁响应性能的碳基固体酸微球催化剂,表征分析发现,微球直径为 1.1~1.3μm,具有 Fe_3O_4 的特征衍射峰,饱和磁化强度为 4.25emu/g,可以快速从反应体系中磁性分离,表面具有大量的酸性官能团使其具有良好的催化性能。在磺化温度为 120℃、磺化时间为 8h、浓硫

(下转第 208 页)