

磺化椰壳炭固体酸催化剂的制备 及催化酯化反应研究

陈骞骞 董培桢 王 璇 陈俊华* 杨建新*

(海南省精细化工工程技术研究中心,海口市绿色催化与反应工程重点实验室,
海南大学材料与化工学院,海口 570228)

摘 要 以海南椰壳纤维为原料,采用浸渍法活化、管式炉炭化等过程制备椰壳活性炭,然后以浓硫酸为磺化剂,磺化制备了具有多孔特征的椰壳炭固体酸。并对制得的椰壳炭固体酸进行了结构表征。通过乙酸和正丁醇的酯化反应,对催化剂的性能进行了测试,考察了催化剂制备过程中物料比、灼烧温度、炭化时间、磺化剂用量等因素对催化反应的影响。结果表明:在椰壳纤维原料与活化剂氢氧化钾的质量配合比为 1:1,炭化温度为 450℃,炭化时间为 2h,椰壳活性炭与磺化剂投量配合比为 1g:20mL,磺化时间为 2h 条件下,制得的磺化椰壳炭固体酸的催化性能最好,并在催化乙酸与正丁醇的酯化反应中 2h 转化率达到 96.6%。

关键词 椰壳纤维,活性炭,固体酸催化剂,酯化反应

Preparation of sulfonated coconut shell activated carbon solid acid catalyst and applied in esterification

Chen Qianqian Dong Peizhen Wang Xuan Chen Junhua Yang Jianxin

(Hainan Provincial Fine Chemical Engineering Research Center, Key Laboratory of Green Catalysis and Reaction Engineering of Haikou, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228)

Abstract Carbon-based solid acid catalysts were prepared by sulfonation of porous coconut shell carbon which was prepared from coconut shell fiber by impregnation-activation and calcination in tube furnace. The structures of the solid acids were characterized by IR, XRD, SEM and so on. The performance of catalysts were verified by esterification of acetic acid and *n*-butanol, and the effects of the procedure such as material ratio, calcination temperature, calcination time, amount of sulfonating agent and sulfonation time on the esterification were investigated. It's shown when the ratio of coconut shell fiber material and activator KOH was 1:1, the carbonization temperature of 450℃, the calcination time was 2h, the coconut shell activated carbon with a sulfonating agent dosage was 1g:20mL, sulfonation time was 2h, the conversion rate in the catalytic esterification of acetic acid and butanol reached 96.6%.

Key words coconut shell fiber, activated carbon, solid acid catalyst, esterification

固体酸催化反应是绿色化学研究的主要内容之一^[1-2]。酸催化的酯化反应是合成酯的主要方法,传统的催化剂一般采用液体酸催化剂如浓硫酸、盐酸和磷酸等^[3-4]。此类催化剂具有催化效果良好、价格低廉等优点,在工业生产中广泛应用。但液体酸催化剂不仅对设备有较大的腐蚀性,而且分离回收困

难,无法重复使用,产生的酸性废液容易污染环境。鉴于这一问题,固体酸催化剂受到广泛的关注^[5-7],自从 20 世纪 30 年代法国 Houdry 首次研究制得第一个固体酸硅酸铝以来,经过几十年的研究发展,固体酸催化剂已广泛应用于各个领域,如制备生物柴油^[8]、生产乳酸^[9]及酯化反应^[10]等。

基金项目:海南省自然科学基金项目(20162017);海南省高等学校教育教学改革研究项目(Hnjg2016ZD-5);海南大学教育教学研究课题立项项目(hdjy1613);海南大学大学生创新创业基金资助项目(Hdxcyxm201703)

作者简介:陈骞骞(1993-),男,硕士,研究方向为有机合成,催化剂材料。

联系人:陈俊华(1975-),女,硕士,讲师,主要从事生物质资源的研究及利用。

杨建新(1971-),男,博士,教授,主要从事精细化学品分子设计与合成及催化反应。

相对于传统液体酸催化剂,固体酸催化剂具有对设备无腐蚀性、可从反应体系中分离、循环利用和无废酸产生等优点,符合绿色化工、可持续发展的理念,具备良好的发展前景。徐琼等^[11]以葡萄糖、蔗糖等生物质炭为原料,浓硫酸为催化剂,制备了生物质炭磺酸催化剂,催化合成乙酸正丁醇及环氧环己烷与甲醇的开环反应。Goodwin 等^[12]采用 D-葡萄糖的热解,制备磺化碳催化剂,通过酯化、酯交换作用探究了其催化剂性能和失活特性。乌日娜^[13]以白松木粉为原料,制备炭基固体酸催化剂,催化油酸和甲醇的酯化反应,获得了良好的酯化产率。余鹰等^[14]以竹屑为原料,浓硫酸为磺化剂,采用一锅法制备竹削活性炭磺酸催化剂,得到了高磺酸量的固体酸催化剂。陈纪忠等^[15]以竹粉为原料,对甲基苯磺酸为磺化剂,制备磺化竹炭材料,催化乙酸和正丁醇酯化反应,转化率达到 91.8%,催化性能优于同类商品离子交换树脂 Amberlyst-15。

海南有丰富的椰壳资源,采用废弃的椰壳纤维为原料制备合成固体酸催化剂,不仅具有原料来源广泛、价格低廉、可重复再生利用和环保性能良好等优点,而且可以达到资源利用的最大化^[16-17]。本研究以海南丰富的椰壳资源为原料,通过高温灼烧成多孔活性炭,然后以浓硫酸为磺化剂进行磺化,将磺酸基键合在活性炭的表面,制得具有催化性能的固体磺酸催化剂椰壳炭固体酸。并对椰壳炭固体酸的结构、微观形貌、热稳定性和磺化进行测试,探究其最佳催化反应条件。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

椰壳粉、椰壳纤维(粉碎过筛,80℃干燥),实验室自制;浓硫酸(化学纯),西陇科学股份有限公司;氢氧化钾、稀盐酸、冰醋酸、正丁醇,均为化学纯,广州化学试剂厂。

高速多功能粉碎机(HCP-100 型),华晨有限公司;电子天平(AR1530/C 型),豪斯国际贸易有限公司;真空干燥箱(DZF-6090 型),上海一恒科学仪器有限公司;管式炉(KTL-1400 型),南京大学仪器厂;恒温加热磁力搅拌器(GL-2 型),巩义市英峪高科仪器厂;智能管式高温炉(DC-R4/11 型),北京独创科技有限公司;气相色谱分析仪(GC-2014 型),日本岛津企业管理有限公司;集热式恒温磁力搅拌浴锅(HWCL-1 型),郑州长城科工贸有限公司;恒温油水浴锅(XMTE-7000 型),上海申顺生物科技有

限公司;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, TENSOR27 型),瑞士布鲁克公司;扫描电子显微镜(SEM, S-3000N 型),日本日立株式会社;X 射线衍射仪(XRD, Y-2000 型),辽宁丹东奥龙仪器公司。

1.2 磺化椰壳固体酸的制备

将椰子壳去皮,留下纤维层剪碎,采用高速多功能粉碎机(HCP-100 型,华晨有限公司)粉碎过筛,得到椰壳粉与细纤维的混合物,采用恒温加热磁力搅拌器(GL-2 型,巩义市英峪高科仪器厂)105℃干燥备用。称取一定量椰壳纤维原料于培养皿中,向其加入配置好的氢氧化钾溶液,充分浸泡混合 24h,然后将样品混合物采用真空干燥箱(DZF-6090 型,上海一恒科学仪器有限公司)105℃干燥,然后将样品放于小瓷舟,置于管式炉(KTL-1400 型,南京大学仪器厂)中以 10℃/min 升温,炭化结束后自然冷却,取出样品加入蒸馏水,采用恒温加热磁力搅拌器(GL-2 型,巩义市英峪高科仪器厂)80℃充分搅拌 2h,使氢氧化钾溶解脱落,采用稀盐酸调整滴定至中性,经 80℃去离子水洗涤、过滤、干燥得到椰壳活性炭。后将其加入 98%浓硫酸磺化,水洗、过滤,采用真空干燥箱(DZF-6090 型,上海一恒科学仪器有限公司)干燥,即制得催化剂磺化椰壳固体酸。

1.3 样品的测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, Y-2000 型,辽宁丹东奥龙仪器公司)对样品进行测试。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, TENSOR27 型,瑞士布鲁克公司)对样品进行测试。采用扫描电子显微镜(SEM, S-3000N 型,日本日立株式会社)观察样品的形貌。

催化酯化反应测试。称取 1.14mL(0.02mol)乙酸,18.25mL(0.2mol)正丁醇于 50mL 单口烧瓶中,加入 0.05g 磺化椰壳固体酸,采用恒温磁力搅拌器(HWCL-1 型,郑州长城科工贸有限公司)125℃加热搅拌,反应液分别于 10min、20min、30min、45min、1h、2h、3h、4h、5h 取样,采用气相色谱分析仪(GC-2014 型,日本岛津企业管理有限公司)进行气相色谱分析,采用面积归一法计算乙酸的转化率见式(1)。

$$\text{转化率} = [S_{\text{产}} / (S_{\text{反}} + S_{\text{产}})] \times 100\% \quad (1)$$

式中, $S_{\text{产}}$ 为产物乙酸乙酯的峰面积,%; $S_{\text{反}}$ 为原料乙酸的峰面积,%。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

椰壳纤维原料炭化前后的 XRD 谱图见图 1。

从图可以看出,谱线 1 在 $2\theta=20\sim 25^\circ$ 之间存在明显的纤维素尖峰,而谱线 2 在 $2\theta=15\sim 30^\circ$ 范围内呈现无定型碳的特征峰,因此椰壳炭化后以无定型炭的形式存在。

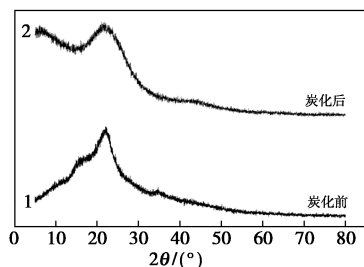


图 1 椰壳纤维原料炭化前后的 XRD 谱图

2.2 FT-IR 分析

椰壳炭磺化前后的 FT-IR 谱图见图 2。从图可以看出,椰壳炭磺化后(见谱线 b),在 1178cm^{-1} 处存在 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的反对称伸缩振动峰,在 1034cm^{-1} 处存在 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 的双键的伸缩振动峰,在 589cm^{-1} 处存在微弱的 $\text{C}-\text{S}$ 键的弯曲振动峰,可推测在椰壳炭的表面引入了一 SO_3 基团,且 $\text{C}-\text{S}$ 键吸收峰的存在证实了一 SO_3H 是键合到椰壳炭的表面,而不是吸附在椰壳炭的表面上。通过元素分析也能证实磺化活性炭表面存在磺酸基团。

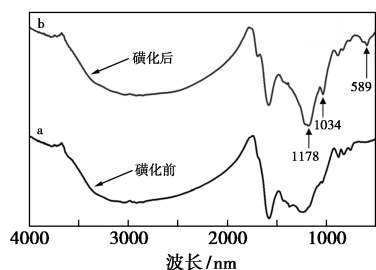


图 2 椰壳炭磺化前后的 FT-IR 谱图

2.3 热重分析

磺化椰壳炭的热重曲线见图 3。从图可以看出,在温度由 50°C 上升至 100°C 条件下,磺化椰壳炭有明显的质量损失,这是由于吸附在磺化椰壳炭中水的脱除引起的,从 $>100^\circ\text{C}$ 至 400°C 条件下,磺化椰壳炭的质量变化不大但还是有明显下降,特别是

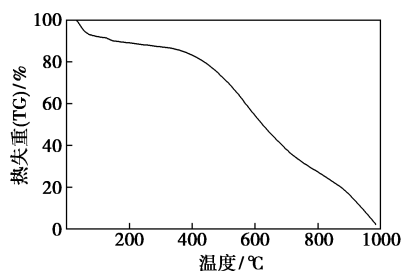


图 3 磺化椰壳炭的热重曲线图

在 140°C 左右存在一个小的拐点,预示在这个温度下存在一 SO_3 的离去,因此该磺化椰壳炭在 140°C 内使用比较合适。

2.4 SEM 分析

磺化椰壳炭的 SEM 图见图 4。从图可以看出,磺化椰壳炭呈蜂窝状,并存在大量发达的孔道结构,分布均匀、规则、整齐,该结构具有高比表面积、孔容大的特点,提供了大量的表面活性中心,同时大量的孔道提供了反应物在磺化椰壳炭内扩散的空间。

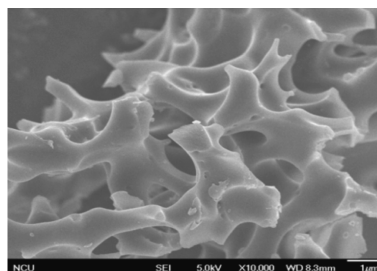


图 4 磺化椰壳炭的 SEM 图

2.5 元素分析

椰壳纤维、椰壳活性炭和磺化椰壳炭的元素含量见表 1。从表 1 可知,椰壳纤维及其活性炭未检出硫(S)元素,而磺化后的磺化椰壳炭样品的 S 元素的元素含量为 2.927%,证实了在磺化椰壳炭表面引入了一 SO_3 磺酸基。

表 1 椰壳纤维、椰壳活性炭和磺化椰壳炭的元素含量

编号	名称	氮含量/%	碳含量/%	氢含量/%	硫含量/%
1	椰壳纤维	0.55	44.50	5.570	0.000
2	椰壳活性炭	0.66	73.96	3.454	0.000
3	磺化椰壳炭	0.38	66.20	3.101	2.927

2.6 催化酯化反应研究

2.6.1 氢氧化钾用量对转化率的影响

椰壳粉与氢氧化钾质量配合比对磺化椰壳固体酸转化率的影响见图 5。从图可以看出,椰壳粉的转化率在 2h 内迅速增加,2h 后转化率趋于平稳,增速减慢,观察 2h 内的反应速度变化,在椰壳粉与活化剂氢氧化钾的质量配合比为 1:1 条件下,制得的磺化椰壳固体酸的反应最快,2h 条件下转化率达到 96.6%;未使用氢氧化钾活化制得的磺化椰壳固体酸性能较差,随着活化剂用量的增加,催化性能逐渐减弱,在椰壳粉和活化剂氢氧化钾的质量配合比分别为 1:0、1:1、1:2、1:3 条件下,2h 时的转化率分别为 76.0%、96.6%、93.8%、90.7%,故椰壳粉与氢氧化钾质量配合比为 1:1 条件下制得的磺化椰壳固体酸性能最佳。

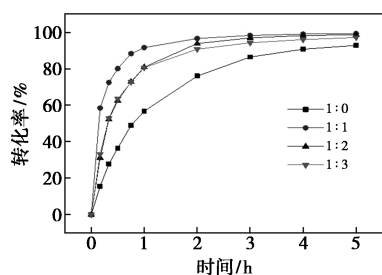


图 5 椰壳粉与氢氧化钾质量配合比对磺化椰壳固体酸转化率的影响

2.6.2 炭化温度对转化率的影响

在椰壳粉与氢氧化钾质量配合比为 1:1, 炭化时间 2h, 磺化剂投量配合比为椰壳粉 1g: 浓硫酸 20mL, 磺化时间 2h 条件下, 炭化温度对磺化椰壳固体酸转化率的影响见图 6。从图可以看出, 在炭化温度分别为 350℃、450℃、550℃、650℃、750℃条件下, 制得的磺化椰壳固体酸, 催化反应 2h 条件下, 磺化椰壳固体酸酯化反应的转化率分别为 97.4%、96.6%、91.5%、69.9%、49.6%, 在炭化温度为 350℃, 2h 条件下转化率最高, 随着炭化温度的上升, 磺化椰壳固体酸酯化反应的转化率降低, 磺化椰壳固体酸的性能下降。根据磺化椰壳固体酸的热重分析结果, 在 400℃之后有大量的质量损失, 可能是活性炭在 400℃以上炭骨架易发生坍塌、破坏, 比表面积大大降低使酸性基团键合位点减少, 所以在制备炭化中, 炭化温度越高, 催化性能越差, 且在炭化温度为 350℃条件下, 炭化不完全, 制备的椰壳炭的收率低。

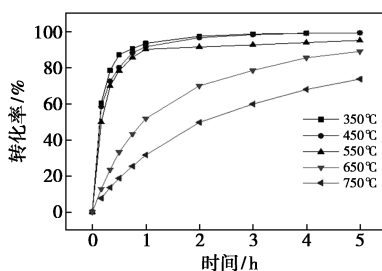


图 6 炭化温度对磺化椰壳固体酸转化率的影响

2.6.3 炭化时间对转化率的影响

在椰壳粉与氢氧化钾质量配合比为 1:1, 磺化剂投量配合比为椰壳粉 1g: 浓硫酸 20mL, 炭化温度为 450℃条件下, 炭化时间对磺化椰壳固体酸转化率的影响见图 7。从图可以看出, 炭化时间从开始至 1h 条件下, 磺化椰壳固体酸的转化率呈快速增长态势, 在 >1h~2h 条件下, 磺化椰壳固体酸转化率呈平稳增长态势, 在炭化时间为 2h 条件下, 磺化椰壳固体酸转化率达到 96.6%, 在炭化灼烧时间 >3h 条件下, 磺化椰壳固体酸转化率基本保持平稳。

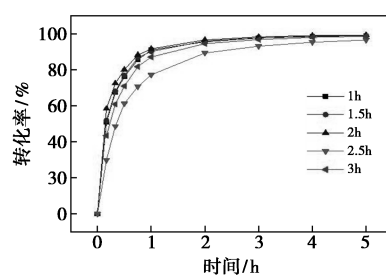


图 7 炭化时间对磺化椰壳固体酸转化率的影响

2.6.4 磺化剂投量配合比对转化率的影响

在椰壳粉与氢氧化钾质量配合比为 1:1, 炭化时间 2h, 炭化温度 450℃条件下, 磺化剂投量对磺化椰壳固体酸转化率的影响见图 8。从图可以看出, 在原料椰壳粉与磺化剂浓硫酸的投量配合比在 1g: 10mL~1g: 40mL 的范围内, 对催化剂性能几乎无影响, 在磺化反应为 2h, 原料椰壳粉与磺化剂浓硫酸投量配合比为 1g: 20mL 条件下, 磺化椰壳固体酸的转化率最高达到 96.6%。从图还可以看出, 在制备磺化椰壳固体酸过程中, 磺化时间对磺化椰壳固体酸催化剂的催化性能几乎无影响, 说明浓硫酸对活性炭的磺化速度很快, 磺化反应 1h 和磺化 4h 得到的磺化椰壳固体酸的性能差异不大, 转化率也差别不大。

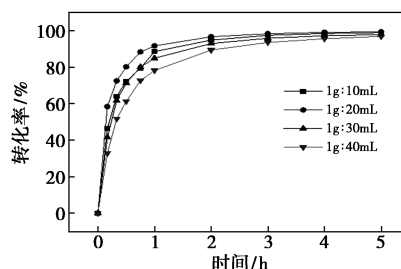


图 8 磺化剂投量对磺化椰壳固体酸转化率的影响

3 结论

(1) 以椰壳纤维为原料, 采用氢氧化钾浸渍活化, 炭化, 浓硫酸磺化的方法制备了一种基于生物质炭的固体酸催化剂即磺化椰壳固体酸催化剂。

(2) 考察了制备方法对磺化椰壳固体酸的催化酯化反应效率的影响。在原料椰壳粉与活化剂氢氧化钾的质量配合比为 1:1, 炭化灼烧时间 2h, 炭化温度 450℃, 磺化剂(原料椰壳粉与磺化剂浓硫酸投量配合比为 1g: 20mL), 磺化时间 2h 条件下, 磺化椰壳固体酸的催化效率最高, 转化率达到 96.6%。磺化椰壳固体酸是一种具有强酸催化活性的绿色固体酸催化剂。

(下转第 189 页)