

氟离子与磺化反应改性多壁纳米碳管催化剂的制备、 表征及催化酯化反应合成油酸甲酯性能

舒 庆^{*,1,2} 侯小鹏¹ 唐国强¹ 刘峰生¹ 袁 红³ 许宝泉¹ 张彩霞¹ 王金福²

(¹ 江西理工大学冶金与化学工程学院, 赣州 341000)

(² 清华大学化工系, 北京 100084)

(³ 北方民族大学化学化工学院, 银川 750021)

摘要: 通过高温浸渍法, 对多壁纳米碳管进行了氟离子与浓硫酸磺化反应修饰改性处理, 制备了一种新型 Lewis 酸型催化剂 F-SO₄²⁻/MWCNTs, 并通过透射电镜、拉曼光谱、X 射线光电子能谱、吡啶吸附红外光谱、X 射线荧光光谱、X 射线衍射和 NH₃ 程序升温脱附等表征手段对其的物理化学性能进行了表征分析, 进而对多壁纳米碳管经 F⁻与浓硫酸磺化反应修饰改性后所出现的结构与催化性能变化的内在影响规律进行了探索。以 F-SO₄²⁻/MWCNTs 为催化剂, 以甲醇和油酸为原料, 对其在应用于催化酯化反应合成油酸甲酯过程中的活性进行了研究。结果表明: 当反应温度为 65 °C、醇油物质的量之比为 12:1、催化剂质量占反应物总质量的 0.9%、反应时间为 6 h, 油酸的转化率最高, 达到了 90%。高催化活性可归因于随着氟元素的加入, 提高了 SO₄²⁻的插层作用效果, 从而增加了酸性活性位的数量; 此外, S=O 键具有电子诱导效应, 而 F⁻有强负电性, 两者之间发生强烈的相互作用后形成了 F-S 键, 使 S=O 的吸电子效应大幅度增强, 从而加剧了 F-SO₄²⁻/MWCNTs 催化剂的体系电荷不平衡趋势, 导致催化剂中的正电荷过剩, 使催化剂中的酸性活性位以 Lewis 酸为主, 有效的避免了单纯磺化反应作用所生成的催化剂的酸性活性位以 Brönsted 酸型为主, 而易在富含水的反应介质中发生水合作用而降低, 甚至失去催化活性的现象发生。

关键词: 催化剂; 纳米碳管; 生物柴油; 磺化反应; 固体酸

中图分类号: O613.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2016)10-1791-11

DOI: 10.11862/CJIC.2016.238

Sulfonation Reaction and F⁻-Modified Multi-wall Carbon Nanotubes Catalyst: Preparation, Characterization and Performance in the Esterification Reaction for the Synthesis of Methyl Oleate

SHU Qing^{*,1,2} HOU Xiao-Peng¹ TANG Guo-Qiang¹ LIU Feng-Sheng¹

YUAN Hong³ XU Bao-Quan¹ ZHANG Cai-Xia¹ WANG Jin-Fu²

(¹ College of Metallurgical and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China)

(² Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(³ School of Chemistry and Chemical Engineering, Beifang University of Nationalities, Yinchuan 750021, China)

Abstract: A Lewis acid-type catalyst F-SO₄²⁻/MWCNTs was prepared from the modification treatment by the F⁻ and sulfonation reaction with concentrated sulfuric acid through high temperature impregnation method. In order to know the internal mechanisms that related with the change of the structure and catalytic performance of the MWCNTs before and after the modification treatment with the F⁻ and sulfonation reaction, F-SO₄²⁻/MWCNTs was

收稿日期: 2016-01-26。收修改稿日期: 2016-08-15。

国家自然科学基金(No.21206062, 21466013)、江西省自然科学(青年)基金计划重大项目(No.20143ACB21018)、江西理工大学清江青年英才支持计划、化学工程联合国家重点实验室(清华大学)开放课题基金(No.SK1-chE-14A04)、华中科技大学大型电池关键材料与系统教育部重点实验室开放课题基金(No.201504)资助。

*通信联系人。E-mail: shuqing@jxust.edu.cn

characterized by transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, pyridine adsorption IR spectra, X-ray fluorescence spectroscopy, X-ray diffraction and NH_3 temperature programmed desorption. The catalytic activity of the F^- - SO_4^{2-} /MWCNTs catalyst was studied from the using of it in the catalytic synthesis of methyl oleate from the esterification reaction of oleic acid and methanol. The results showed that the highest conversion rate of oleic acid was 90% when the reaction temperature was 65 °C, the molar ratio of methanol to oleic acid was 12:1, the catalyst accounts for 0.9% of total mass of reactants after 6 hours. High catalytic activity can be attributed to the modification effect of F^- due to it improved the efficiency of the inserted layer function of SO_4^{2-} , which increased the numbers of acid active sites and strength. In addition, the S=O can produce electronic induction effect, a strong interaction was occurred between S=O and F due to F has strong electro-negativity, resulting the formation of F-S bond, which increased the S=O electron-withdrawing effect further and improved the system charge imbalance of SO_4^{2-} /MWCNTs catalyst. As a result, the trend of exhibition of an excess of positive charge was increased. Hence, the acid activity sites of the F^- - SO_4^{2-} /MWCNTs catalyst is comprised by Lewis acid type mainly. It will be favorable for the avoiding of the acid activity sites of a catalyst was mainly comprised by Brönsted when it was prepared from the sulfonation treatment alone, so the occurrence of hydration to decrease, even more to lost catalytic activity can be avoid when it was existed in a reaction medium with large amounts of water.

Keywords: catalyst; carbon nanotube; biodiesel; sulfonation reaction; solid acid

随着全球经济的发展,世界各国对能源的需求越来越大,导致不可再生的化石能源越来越匮乏,而化石能源在使用时所产生的环境污染,同样也成为了一个亟待解决的问题。在这样一个大环境下,发展和利用对环境无污染的可再生能源是当前全球面临的一个重大课题。在众多可再生能源中,生物质能源的研究已经获得了越来越多的关注。生物质能源是指以生物质为原料而获得的一系列燃料,主要包括甲醇、乙醇和生物柴油,均可作为汽车或其它动力装置的代用燃料。与其它种类生物质能源相比,生物柴油燃烧时所产生的 CO_2 与其生产原料在生长过程中所吸收的 CO_2 接近,不会加剧温室效应;无需对现有柴油机进行改造,可直接或按任意比例与石化柴油调配后在柴油机上使用,是替代石化柴油的理想燃料。

当前,一些主要的生物柴油生产国家,纷纷根据本国所具有的植物油种植业的特点,选择了不同种类植物油来作为生物柴油的生产原料:如欧盟、美国等国家主要以菜籽油、大豆油以及芥末籽油为原料;世界可再生能源生产大国巴西主要利用蓖麻籽油为原料;韩国、印度、马来西亚等东南亚国家以棕榈油作为发展生物柴油产业的重要原料。中国幅员广阔,拥有着品种丰富并且分布广泛的植物资源,可充分满足生物柴油生产所需的植物油原料。

但是,中国是人口大国,由于目前我国的食用油仍需要大量进口以及食用优先的限制,我国不可能利用大量的可食用植物油作为生物柴油的生产原料。基于以上分析可知:欧美国家以植物油为原料生产生物柴油的工业化生产模式,无法在中国实现。与西方发达国家不同,中国近期生产生物柴油的原料主要是廉价废动植物油脂,这是由于中国是一个人口大国,每年需要消耗大量的食用油,总量接近 1.6×10^7 t。食用油经使用后,其中的 10% 将被作为废弃油处理,无形之中产生了总量接近 1.6×10^6 t 的废弃动植物油脂。由于分布范围广,通常存在着不易收集的缺点;并且,里面的成分相对复杂,在作为生物柴油的生产原料使用之前,需要进行复杂的预处理。然而这些废弃动植物油脂价格低廉,如能将其作为生物柴油的生产原料,将极大地降低生物柴油的生产成本,因而具有非常大的工业应用价值。除此之外,从环境保护的角度考虑,也是一种减少废弃动植物油脂对环境污染的有效手段。如果能把废弃动植物油脂合理用于生产生物柴油,可预见其将对我国的经济发展产生巨大的促进作用及经济和环保效益。

废弃动植物油脂中的成分复杂,当以其为生物柴油的生产原料时,一种能够在反应过程中保持高催化活性和稳定性的催化剂非常关键。废弃动植物

油脂中通常含有大量的游离脂肪酸和水,当以碱性物质为催化剂时,脂肪酸易与其发生反应生成皂类物质,在反应过程中不仅消耗催化剂的量导致催化活性降低,并且反应结束后致使产品甲酯无法分离。均相酸催化剂,如浓硫酸,虽然可避免皂类物质形成,但在反应过程中会腐蚀反应器,反应后难于从产物中分离,且对环境造成污染^[1-2]。近年来,经固体酸催化转化高酸值废弃动植物油脂为生物柴油,已经成为了经化学催化法合成生物柴油的发展趋势^[3-4]。固体酸催化剂通常具有以下优势:易从产品中分离、对生产设备和管路阀门腐蚀小、对环境污染小、催化稳定性好。

近期,本课题组^[5]以多壁纳米碳管(MWCNTs)为载体,经浓硫酸高温磺化处理,合成了一种固体酸催化剂,将其应用于催化高酸值废弃油脂合成生物柴油时,表现出了高催化活性。这是由于多壁纳米碳管的六角型网格结构中存在一定程度的弯曲,是一种空间拓扑结构,且形成的化学键同时具有 sp^2 和 sp^3 混合杂化状态,这些 p 轨道彼此交叠在纳米碳管石墨烯片层外形成高度离域化的大 π 键,使得纳米碳管易与一些具有共轭性能的大分子以非共价键的形式进行复合^[6-7]。但同时也发现,一种仅通过对多壁纳米碳管进行硫酸改性作用而合成的固体酸催化剂,其酸性活性位以 Brönsted 酸性位为主,并且随着大量亲水性极性基团- SO_3H 与炭层发生键合作用进入其骨架中,将进一步提高催化剂的亲水性,这将导致一种硫酸盐型固体酸催化剂的 Brönsted 酸位更易与水分子发生水合作用,进而减弱甚至失去其催化活性。因此,很难同时兼顾高催化活性和稳定性的优势。

以上缺陷必须通过一些方法来得到有效改善,从而实现合成得到一种兼顾高催化活性和稳定性的固体酸催化剂的目标。近期一些文献已经报道:除 Brönsted 酸位之外, Lewis 酸位同样对酯化和酯交换反应具有高催化活性^[8-13]。因此,可尝试在- SO_3H 与多壁纳米碳管的炭层发生键合作用形成 Brönsted 酸位的过程中,引入一些其它的离子,通过影响硫酸根的电荷平衡,改变催化剂的酸性活性位类型,即把 Brönsted 酸性活性位转变为 Lewis 酸性活性位。转变 Brönsted 酸为 Lewis 酸,其实质是增大催化剂正电荷过剩的趋势,由于氟是一种具有强电负性的元素,因此,本研究尝试利用氟的强电负性来影响硫酸根的电荷平衡,来增大硫酸根的吸电子趋

势,进而增大催化剂正电荷过剩的趋势,从而改变催化剂的酸活性位类型,来合成得到一种以 Lewis 酸位为主的新型固体酸催化剂 $\text{F}-\text{SO}_4^2/\text{MWCNTs}$ 。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NaF 为分析纯(扬中县化剂厂),甲醇为分析纯(天津市大茂化学试剂厂),乙醇为分析纯(衡阳市凯信化工试剂股份有限公司),乙醚为分析纯(西陇化工股份有限公司),油酸为分析纯(西陇化工股份有限公司),酚酞为分析纯(天津市光复精细化工研究所)。

通过 TEM (场发射透射电子显微镜 Tecnai G2 F20,加速电压 200 kV),对催化剂 $\text{F}-\text{SO}_4^2/\text{MWCNTs}$ 的形貌结构进行了观察。采用 XRD(X 射线衍射仪 EMPYREAN) 对催化剂的晶型结构进行了分析,以 $\text{Cu K}\alpha$ 为辐射源($\lambda=0.154\ 4\ \text{nm}$),管压 40 kV,管流 40 mA,扫描速度为 $4^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用程序升温仪(美国麦克公司 AutoChem II 2920),通过 NH_3 程序升温脱附法($\text{NH}_3\text{-TPD}$)分析了催化剂的酸强度,测试温度范围为 $0\sim 800\ ^\circ\text{C}$ 。在多功能成像电子能谱仪(美国赛默飞世科技公司)进行了 X 射线光电子能谱分析,采用单色 $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu=1\ 486.6\ \text{eV}$),功率 150 W,500 μm 束斑。拉曼分析在 LabRAM HR800 激光共聚焦拉曼光谱仪(Horiba JobinYvon 公司)上进行。通过美国 Nicolet(尼高力)公司生产的 Magna-IR 750 傅立叶变换红外光谱仪,对催化剂的酸性活性位类型和酸量进行了分析。采用 Axios max 型 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司 PANalytical)分析了催化剂中各元素的含量。

1.2 催化剂制备

多壁纳米碳管的制备在石英管制流化床反应器(内径 250 mm,高度 1 m)中进行,该反应器底部设置了一块烧结多孔过滤板,该过滤板同时也是固体催化剂处于流化状态前的载体。在反应开始前,先将催化剂 $\text{Fe}/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 加入反应器中;然后,在常温常压下,由反应器底部通入作为碳源的 C_3H_6 ,流速为 $5\sim 10\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$,同时使用由 N_2 和 H_2 组成的混合气进行稀释,流速为 $1\sim 3.5\ \text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$,反应温度维持在 $500\sim 700\ ^\circ\text{C}$,反应时间为 30~60 min。

多壁纳米碳管经 F-与浓硫酸磺化修饰改性处理制备 $\text{F}-\text{SO}_4^2/\text{MWCNTs}$ 催化剂的过程如下:首先,在 500 mL 单口烧瓶中,加入 1 g 多壁纳米碳管与 2

g NaF, 混合均匀, 再加入 100 mL 浓硫酸(分析纯, 98%)。将单口烧瓶置于超声波清洗器中, 振荡分散处理 30 min; 之后, 将单口烧瓶置于油浴锅中, 于 190 °C 的温度下, 加热并搅拌 10 h, 之后冷却抽滤, 同时使用去离子水反复洗涤, 以保证 SO_4^{2-} 不是以物理吸附的方式存在于催化剂上(用 BaCl_2 检测洗涤液中的 SO_4^{2-} , 以判断是否洗涤彻底), 取出滤饼。最后, 将滤饼置于烘箱中, 并在 115 °C 下干燥 12 h, 取出、研磨, 获得黑色粉末状催化剂 $\text{F}^--\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 。磺化多壁纳米碳管催化剂($\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$)的制备过程除不加 NaF 外, 其他步骤与 $\text{F}^--\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 催化剂的制备过程相同。

1.3 催化剂活性研究

由于废弃动植物油脂中含有大量的脂肪酸, 而这些脂肪酸的主要成分是油酸。因此, 本实验用油酸(分析纯, 99%)代替废弃动植物油脂为原料, 并以制备而成的 $\text{F}^--\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 固体酸为催化剂, 经与甲醇(分析纯, 99.5%)的酯化反应来合成生物柴油。对影响 $\text{F}^--\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 催化剂活性的条件: 如反应温度、醇油物质的量之比和催化剂的用量分别进行了优化, 醇油物质的量之比的范围在 6:1 到 14:1, 反应的温度在 50~65 °C 之间, 催化剂的量在 0.3%~1.1% 的范围内。

反应在 250 mL 的三口烧瓶中进行, 将一定量的催化剂与甲醇首先加入干燥的三口烧瓶中加热, 当温度达到预定的目标值时, 加入一定量的油酸, 磁力搅拌并冷凝回流, 开始计时, 反应结束后, 将反应产物倒入分液漏斗, 静置 12 h, 将得到的产物置于干燥箱中, 在 80 °C 温度下加热 30 min, 蒸出过剩的甲醇, 之后将产物通过离心机进行离心处理, 以除去残留的催化剂, 得到最终反应产物。

油酸的转化率用酸值法进行计算, 用 KOH 滴定测量产物的酸值(ISO1242:1 999)来确定油酸的最终转化率, 用乙醇和乙醚作为反应产物的溶剂, 乙醇:乙醚:反应产物的质量比为 1:1:1, 酸值的计算由式(1)得出:

$$\text{SV} = \frac{56.1(V_2 - V_1)C}{m} \quad (1)$$

式中 SV: 酸值($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

V_1 : 空白试样所消耗的 KOH 标准溶液的体积(mL);

V_2 : 试样所消耗的 KOH 标准溶液的体积(mL);

C : 氢氧化钾浓度($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);

m : 试样的质量(g)。

油酸的转化率可由式(2)计算得到:

$$Y = \frac{\text{SV}_0 - \text{SV}_t}{\text{SV}_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 Y : 转化率(%)

SV_0 : 原料油酸的初始酸值;

SV_t : 反应时间为 t 时所取样品的酸值。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

MWCNTs、磺化多壁纳米碳管($\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$)和 $\text{F}^--\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 的 XRD 图如图 1 所示:

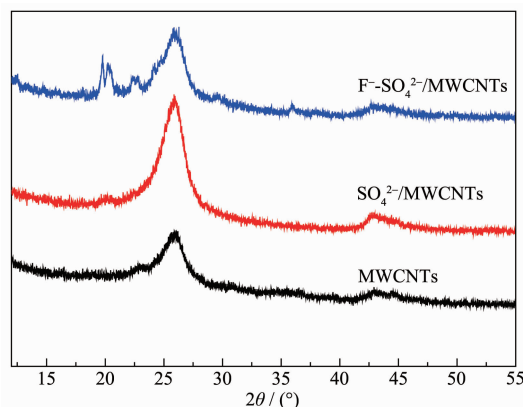


图 1 MWCNTs, $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 和 $\text{F}^--\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of MWCNTs, $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ and $\text{F}^--\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ catalyst

通过比较 MWCNTs、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 和 $\text{F}^--\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 催化剂的 XRD 图, 发现在 2θ 为 26.426° 和 42.824° 处均出现了分别对应于 (002)、(100) 晶面的衍射峰, 对应六角石墨晶型 (JCPDS 卡号: 00-001-0646), 表明多壁纳米碳管经浓硫酸磺化和 F 改性处理后, 其石墨结构并没有被破坏, 依然保持了六角石墨晶型构型。然而, 相比于 MWCNTs 和 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$, 催化剂 $\text{F}^--\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 在 2θ 分别为 20.911° 和 22.206° 处出现了 2 个新的衍射峰, 该峰分别为六角晶型 C_{86}F (JCPDS 卡号: 00-045-1076) 的 (003) 晶面的衍射峰和石墨晶型 CSO_3 (JCPDS 卡号: 00-038-1209) 的 (002) 晶面的衍射峰, 表明有氟元素和硫酸基团进入到石墨晶格中, 说明 F 的存在帮助了硫酸根进入纳米碳管晶格中。另外, 从图中可以看出: $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 的峰宽度和高度均强于 MWCNTs 和 $\text{F}^--\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$, 表明多壁纳米碳管经高温磺化后, 其结晶度有所增大, 而经加入 F 之

后,其结晶度又开始减弱。这是由于 F⁻进入了其晶格中而产生的结果。为了进一步对多壁纳米碳管经 F⁻改性及磺化修饰改性处理后,其形貌结构上的变

化情况进行了解,采用透射电镜对 SO₄²⁻/MWCNTs 和 F⁻-SO₄²⁻/MWCNTs 催化剂形貌结构的差异进行了观察。分析结果如图 2 所示:

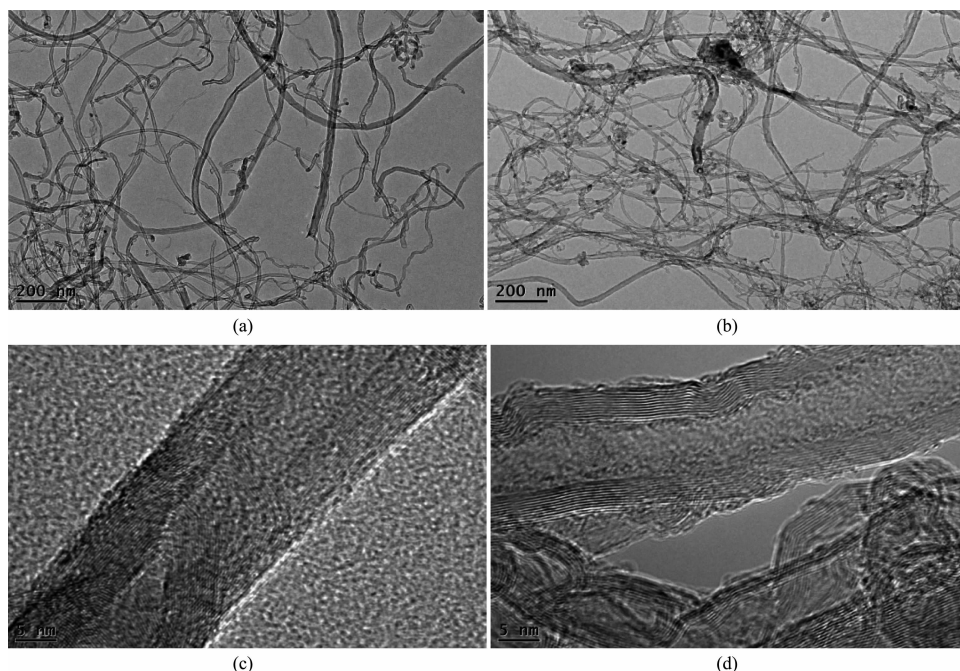


图 2 SO₄²⁻/MWCNTs (a, c)和 F⁻-SO₄²⁻/MWCNTs (b, d)催化剂的透射电镜图

Fig.2 TEM micrographs of SO₄²⁻/MWCNTs (a, c) and F⁻-SO₄²⁻/MWCNTs (b, d)

比较图 2(a)和(b)的结果可知:无论是多壁纳米碳管通过浓硫酸磺化改性处理后得到的 SO₄²⁻/MWCNTs,还是 F⁻与浓硫酸磺化反应改性处理后得到的 F⁻-SO₄²⁻/MWCNTs,均保持了多壁纳米碳管的管状结构。但是,与 SO₄²⁻/MWCNTs 整体相对松散的结构相比,F⁻-SO₄²⁻/MWCNTs 的管体整体结构出现了聚拢,并且相互缠绕密集。这是由于氟与碳管表面的 SO₄²⁻发生了作用,改变了碳管表面的性质和整体的形貌。从图 2(c)和 2(d)可知:SO₄²⁻/MWCNTs 和 F⁻-SO₄²⁻/MWCNTs 催化剂的管径均在 25 nm 左右,是一种中空管的结构,而在 F⁻-SO₄²⁻/MWCNTs 中,由于氟与硫酸根结合后形成了新的基团,而使其外管壁比 SO₄²⁻/MWCNTs 的管壁更粗糙。

采用拉曼光谱,对 SO₄²⁻/MWCNTs 和 F⁻-SO₄²⁻/MWCNTs 催化剂表面缺陷的程度进行了研究。如图 3 所示。

从图 3 中可以看出:与 D 带、G 带和 2D 带相对应的谱带强度峰,分别出现在了 1 350、1 580 和 2 690 cm⁻¹ 处。D 带和 G 带的强度比值 I_{DG} 可用来表征碳管的缺陷程度。从图 3 中可以了解到,MWCNTs、SO₄²⁻/MWCNTs 和 F⁻-SO₄²⁻/MWCNTs 的 I_{DG}

值经计算,分别为 0.16、0.97 和 1.04。与多壁纳米碳管相比,SO₄²⁻/MWCNTs 和 F⁻-SO₄²⁻/MWCNTs 催化剂的缺陷均有所增多。而 SO₄²⁻/MWCNTs 的 I_{DG} 值和催化剂 F⁻-SO₄²⁻/MWCNTs 的 I_{DG} 值相差不大,由此知,氟元素的加入没有对碳管的产生大的影响,缺陷数量的增加主要是由于浓硫酸对多壁纳米碳管的强

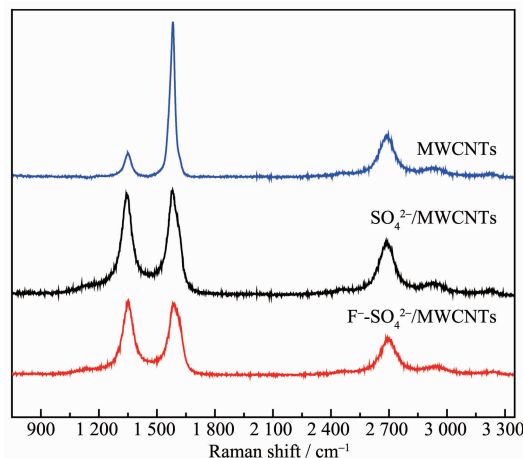


图 3 MWCNTs、SO₄²⁻/MWCNTs 和 F⁻-SO₄²⁻/MWCNTs 催化剂的拉曼图谱

Fig.3 Raman spectra of MWCNTs, SO₄²⁻/MWCNTs and F⁻-SO₄²⁻/MWCNTs

氧化和官能化作用造成的。2D 带的峰在所有的 sp^2 碳材料中均有发现,而纳米碳管中的碳原子是以 sp^2 杂化,所以在 2690 cm^{-1} 处均有 2D 带的峰出现,本次的实验是对碳管进行功能化的改性和修饰,没有改变碳管的形貌和结构,所以可以看出此 3 个样品的 2D 带的峰没有明显的区别。

通过 X 射线荧光分析,分别对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 和 $\text{F}-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 催化剂中 S 元素的含量进行了测定: $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 中 S 元素含量为 2.863%, $\text{F}-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 中 S 元素的含量为 5.449%。从结果可知:催化剂 $\text{F}-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 的含硫量接近 $\text{SO}_4^{2-}/$

MWCNTs 的 2 倍,经过氟的修饰作用,催化剂 $\text{F}-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 中 SO_4^{2-} 的量明显增加。表明氟元素的加入,减少了硫酸根的流失,对硫酸根起到了稳定作用,从而增加了催化剂的活性位点的数量,在一定程度上增强了催化剂 $\text{F}-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 的催化活性。

采用吡啶原位红外对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 和 $\text{F}-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 催化剂的酸性位点的类型进行了分析,以判断是否发生了酸性位的转变,结果如图 4 所示:

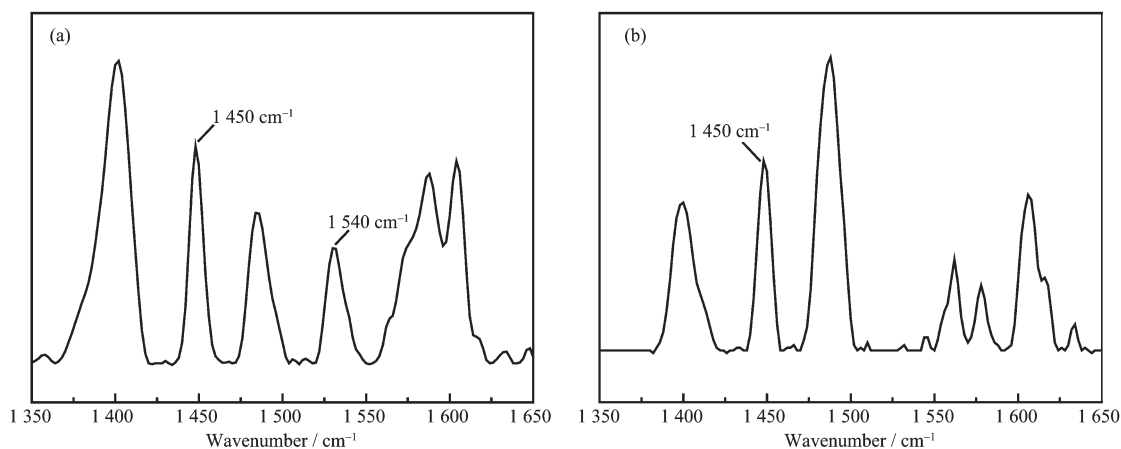


图 4 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ (a) 和 $\text{F}-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ (b) 的吡啶原位红外吸附图谱

Fig.4 Pyridine adsorption IR spectrum of (a) $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ and (b) $\text{F}-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ catalyst

图 4(a) 图可知:在波数为 1540 和 1450 cm^{-1} 处均出现了特征峰,表明 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 是一种 Brönsted 酸位和 Lewis 酸位同时存在的酸性物质。而在图 4(b) 图中,在波数为 1540 cm^{-1} 处的 Brönsted 酸特征峰非常弱,可以忽略不计,而在波数为 1450 cm^{-1} 处,出现了 1 个属于 Lewis 酸位的尖锐强峰,表明催化剂是单一的 Lewis 酸性催化剂。通过对酸位特征峰的峰面积进行积分计算后,得到了经 F 改性修饰作用前后催化剂中的 Lewis 酸和 Brönsted 酸的相对含量: $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 的 Brönsted 酸含量为 $0.08737\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, Lewis 酸含量为 $0.05100\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; $\text{F}-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 催化剂的 Brönsted 酸含量为 0, Lewis 酸含量为 $0.09200\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。以上表明经 F 改性作用后,Brönsted 酸位全部消除了,并且由于 F 的强电负性,影响了 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 中 SO_4^{2-} 的电荷平衡,增大了 S 的吸电子趋势,有助于 L 酸位的形成,从而增加了 L 酸位的含量。

为了进一步了解 $\text{F}-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 中 Lewis 酸

的形成过程,通过对 X 射线光电子能谱催化剂中各元素的价态环境和结合方式进行了研究。如图 5 所示。

图 5(a) 为 $\text{C}1s$ 谱,在结合能为 284.5 、 285.1 、 286.7 和 290.7 eV 处出现的峰分别对应于 C-C、C-O、C=O 和 C-F 键的结合能特征峰,以上证明了 F 和 O 元素与多壁纳米碳管上的 C 元素形成了化学键。图 5(b) 为 $\text{S}2p$ 谱,一个结合能特征峰出现在 168.7 eV 处。并综合考虑图 5(c) 中的 $\text{O}1s$ 谱,其结合能特征峰分别出现在 531.6 和 533 eV 处,分别对应于 S-OH 和 S=O 的结合能特征峰^[14],以上证明了多壁纳米碳管上有硫酸根的存在^[15-17]。而图 5(b) 中,在结合能为 169.8 eV 处,还出现了一个特征峰,与 168.7 eV 处的特征峰相比,发生了高能位偏移,推测是由于氟的电负性比氧大,当氟离子取代氧离子与硫离子结合时,由于 F 的强电负性,使硫离子的价电子层的电子密度变小,减小了外层电子对芯层电子的屏蔽作用,增大了芯层电子的结合能,从而使结合

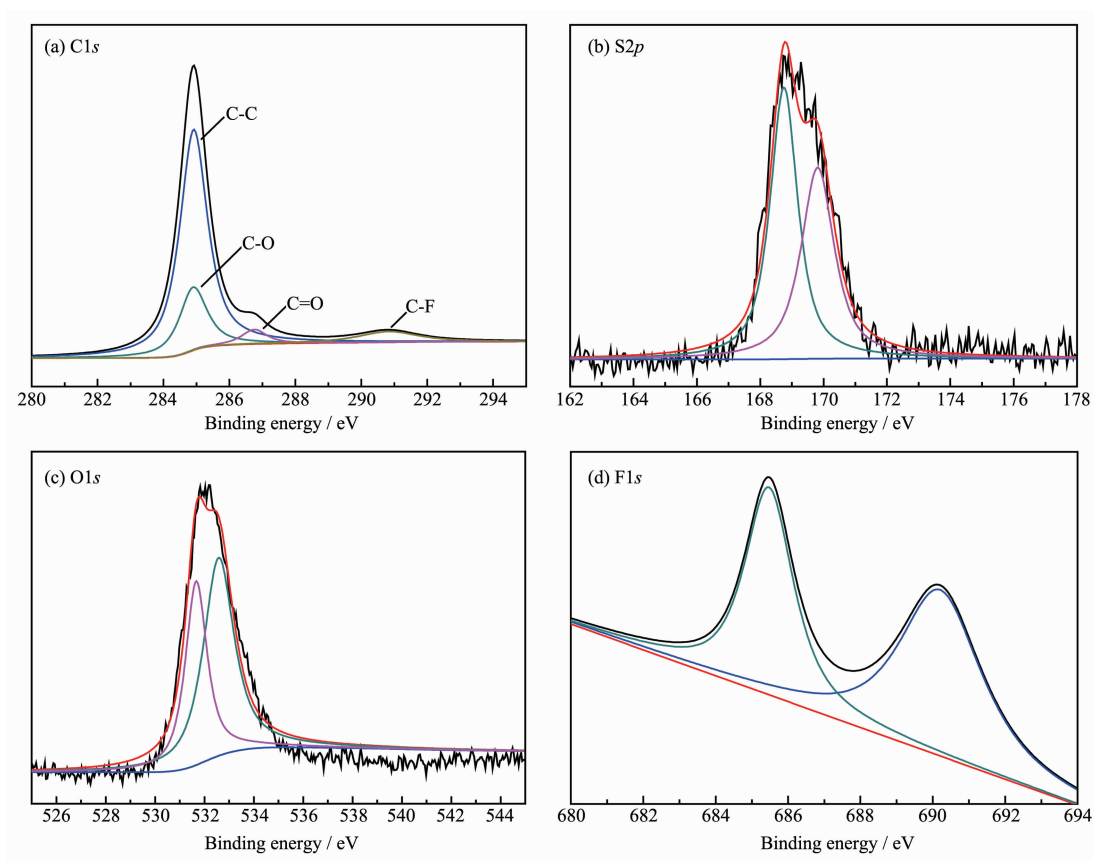


图 5 $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 催化剂的 X 射线光电子能谱图: (a) $\text{C}1s$, (b) $\text{S}2p$, (c) $\text{O}1s$, (d) $\text{F}1s$

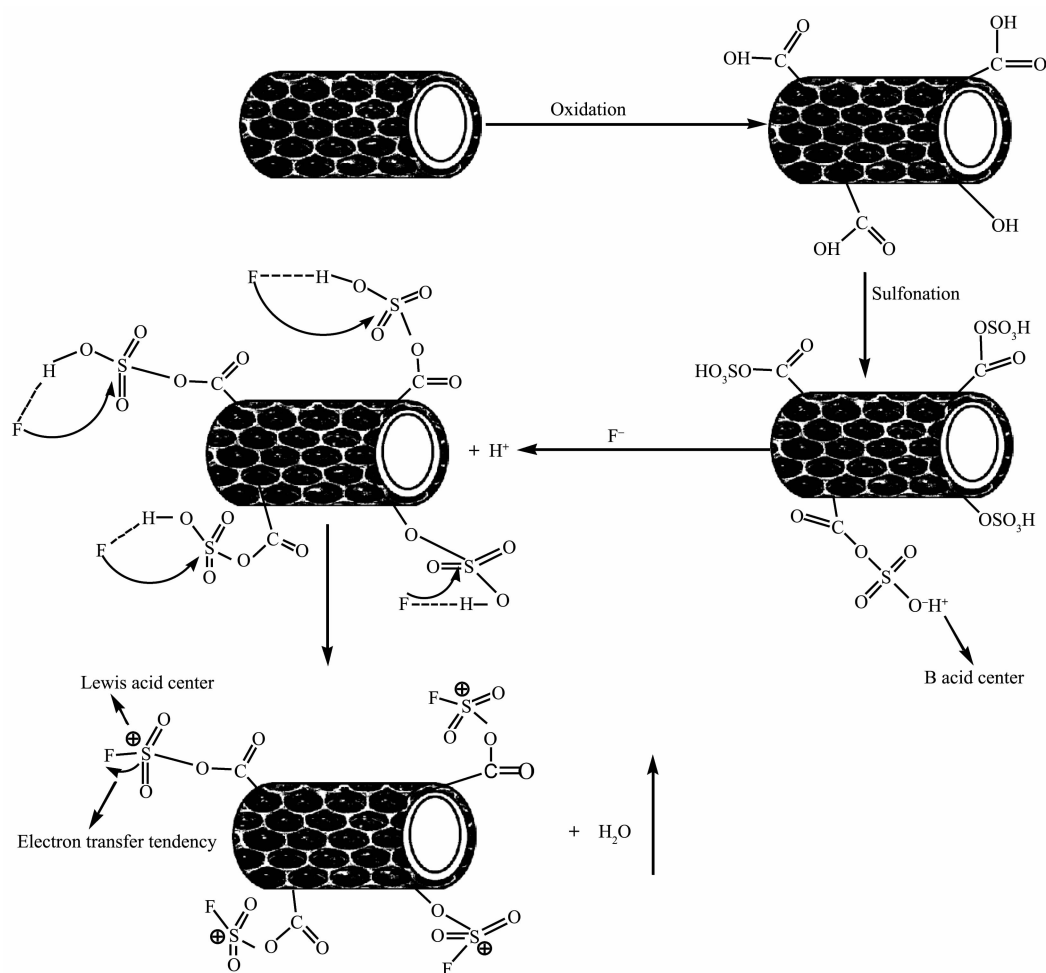
Fig.5 X-ray photoelectron spectroscopy of $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ catalyst: (a) $\text{C}1s$, (b) $\text{S}2p$, (c) $\text{O}1s$, (d) $\text{F}1s$

能峰向高结合能位偏移。图 5(d)是 $\text{F}1s$ 结合能图谱, 在 689.4 eV 处的峰归属于 C-F 的结合能峰, 与 $\text{C}1s$ 谱在 290.7 eV 处出现的结合能特征峰相对应^[17-21], 而在 685.5 eV 处还存在一个结合能特征峰, 由于催化剂 $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 中正离子只有 C 和 S, 所以推测此结合能峰对应着 F-S 键。之前的 XRD 图分析, 已经证明 F-进入了多壁纳米碳管的晶格结构中。进而, 通过 $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 催化剂的 XPS 的结合能图谱分析, 可知 F-与多壁纳米碳管表面的 SO_4^{2-} 发生了共价键合作用。而在 $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 的透射电镜分析图中, 可观察到 F-的加入改变了碳管的聚集形态, 由于进入晶格结构中的氟元素对碳管表面观形貌改变所带来的影响很小, 因此可判定碳管的聚集形态的改变主要是来自于 F-与多壁纳米碳管表面 SO_4^{2-} 的共价键合作用, 该作用在改变多壁纳米碳管表面观形貌的同时, 进而改变了催化剂的酸性活性位类型。通过 X 射线光电子能谱对 $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 催化剂中各元素的价态环境和结合方式的分析结果, 可推测出其 Lewis 酸位形成过程: 由于 S=O 键有电子诱导效应, 而 F-有强负电性, 两者之

间发生强烈的相互作用后形成了 F-S 键, 加强了催化剂的稳定性, 减少了硫酸根的流失。同时, 改变了碳管表面 SO_4^{2-} 的化学状态, 使 S=O 的吸电子效应大幅度增强, 从而加剧了 $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 催化剂的体系电荷不平衡趋势, 增强了催化剂正电荷过剩的趋势, 而增加了 Lewis 酸位的含量。具体如图 6 所示。

纳米碳管在高温下先被浓硫酸氧化, 在管壁上产生了羧基和羟基, 而后羧基和羟基均被硫酸磺化, 由于 F-的强负电性(强于 O^{2-}), F-取代了 OH^- 与 S 连接, 而 OH^- 与 H^+ 生成 H_2O 蒸发出去, 由于 OH^- 的消除, 导致了 Brönsted 酸中心的质子 H^+ 被消除, 从而减少了 Brönsted 酸性位。而当 F 与 S 结合时, 由于 F 的强负电性, 改变了碳管表面 SO_4^{2-} 的化学状态, 使 S=O 的吸电子效应大幅度增强, 从而加剧了 $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 催化剂的体系电荷不平衡趋势, 增强了催化剂正电荷过剩的趋势, 而增加了 Lewis 酸的含量。

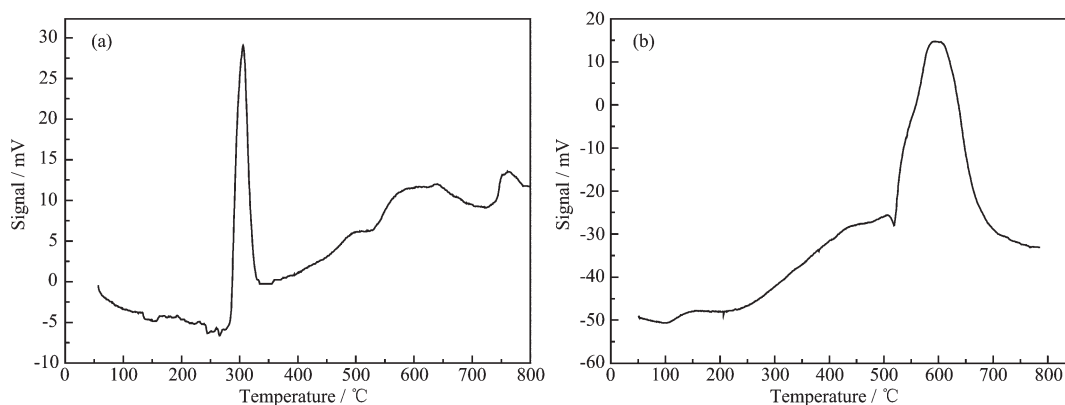
通过氨程序升温脱附法, 对 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 和 $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 的酸性活性位强度进行了分析,

图 6 催化剂 $\text{F-SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 中 Lewis 酸位形成机理Fig.6 Formation mechanism of Lewis acid site in the $\text{F-SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ catalyst

以判断是否由于氟的加入增强了催化剂的酸性强度。如图 7 所示。

在图 7(a)中, $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 的脱附峰出现在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 属于中强酸的脱附峰。而在图 7(b)中, $\text{F-SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 催化剂在 $520\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现了一

个明显的强脱附峰, 属于强脱附峰。可以证实催化剂 $\text{F-SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 的酸性强度比 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 高, 也再一次证明了经过氟的改性作用, 由于 F^- 与硫酸根的相互作用, 虽然 Brønsted 酸位消失了, 但有更高含量的 Lewis 酸位形成。由于 $\text{F-SO}_4^{2-}/$

图 7 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ (a) 和催化剂 $\text{F-SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ (b) 氨程序升温脱附图Fig.7 NH_3 temperature-programmed desorption profiles of (a) $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ and (b) $\text{F-SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$

MWCNTs 属于强 Lewis 酸催化剂,可预见其在催化酯化方面有明显的优势。

2.2 催化剂催化性能分析

氟元素的加入改变了磺化多壁碳纳米管的表面性质,增加了 Lewis 酸的数量,减少了易发生水合作用的 Brönsted 酸的数量,从而达到了提高催化剂催化性能的目的。为了验证对纳米碳管所做的这些改变是否提高了催化剂的催化效率,将催化剂 $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 和单纯磺化的 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 进行酯化反应对比实验。反应条件如下:甲醇与油酸物质的量之比为 12:1, 催化剂占反应物总质量比为 0.5%,反应温度为 65 °C,反应时间为 6 h,结果如图 8 所示:

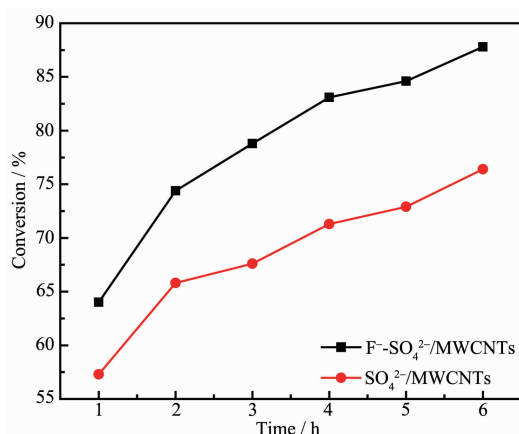


图 8 催化剂 $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 的催化活性比较

Fig.8 Comparison the catalytic activity of $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$

从图 8 中可以明显看出:在反应时间为 1~6 h, 以 $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 为催化剂的油酸转化率均高于以 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 为催化剂的油酸转化率, 这也说明了催化剂 $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 的活性高于 $\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$, 从而证明了氟元素的加入有利于提高催化剂的活性。

油酸与甲醇之间所进行的酯化反应属于吸热反应过程,其所进行的程度与反应温度密切相关。为掌握反应温度对 $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 固体酸催化活性的影响情况,分别在温度为 50、55、60、65 °C 时进行了 $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 固体酸催化油酸与甲醇酯化反应的实验研究。其他反应条件如下:甲醇与油酸物质的量之比为 12:1, 催化剂占反应物总质量比为 0.5%,反应时间为 7 h,反应结果如图 9 所示。

从图 9 可以看出:当反应温度在 50~65 °C 之间

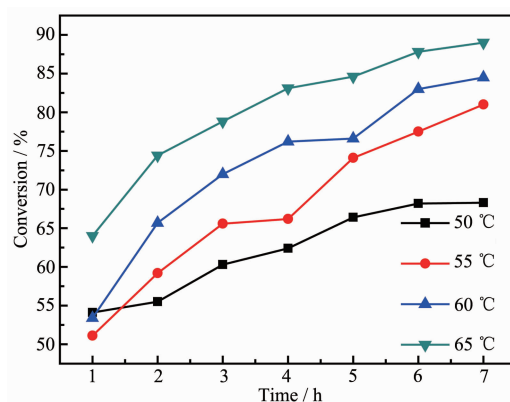


图 9 反应温度对油酸转化率的影响

Fig.9 Influence of reaction temperature on the conversion of oleic acid

变化时,温度越高油酸的转化率越高,但由于甲醇的沸点在标准大气压力(100 kPa)下是 64 °C 左右,为了避免由于反应温度高于甲醇沸点而出现的甲醇气化现象,所以将最高反应温度设定为 65 °C。

由酯化反应方程式可知,当甲醇与油酸的物质的量比为 1:1 时即可完全反应。但是,该反应为一可逆反应过程,从影响化学平衡的角度进行考虑,为了促使反应向正方向进行,需要增加其中一种反应物的用量,即增加甲醇或油酸的量均能达到此效果。但从经济角度考虑,由于甲醇的价格远低于油酸,且沸点也低于油酸,利于回收再利用。因此,甲醇过量将更具有经济效益。基于以上分析:考察了不同甲醇与油酸物质的量之比对 $\text{F}^-\text{SO}_4^{2-}/\text{MWCNTs}$ 固体酸催化活性的影响情况,所选择的甲醇与油酸的物质的量比分别为 6:1、8:1、10:1、12:1、14:1。其他反应条件如下:催化剂占反应物总质量比为 0.5%,反应温度为 65 °C,反应时间为 7 h,反应结果见图 10。

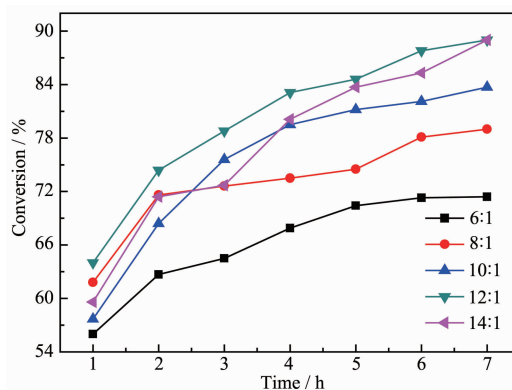


图 10 甲醇与油酸物质的量之比对油酸转化率的影响

Fig.10 Influence of molar ratio of methanol/oleic acid on the conversion of oleic acid

从图 10 可知,当甲醇与油酸物质的量之比在 6:1~12:1 之间变化时,油酸转化率随醇油物质的量之比的增大而提高,而当醇油物质的量之比继续增大到 14:1 时,油酸转化率反而开始降低。分析因为当发生反应时,油酸经过化学吸附到催化剂 Lewis 酸活性中心上,由于 Lewis 酸的吸电子效应,油酸将产生碳正离子,随后碳正离子被甲醇攻击,生成油酸甲酯。当甲醇的量在一定的范围内增加时,随之增大了碳正离子与甲醇的接触几率,从而油酸转化率增加。当甲醇过量时, $F-SO_4^{2-}/MWCNTs$ 固体酸的活性位将主要被甲醇占据,使油酸与 Lewis 酸活性位点的接触几率减少,吸附效率大大降低,导致油酸转化率下降,所以最佳醇油物质的量之比定为 12:1。

由于催化剂的用量对油酸转化率也起着非常重要的作用,因而对不同催化剂用量所带来的影响情况进行了考察,分别为 0.3%、0.5%、0.7%、0.9%、1.1%(以上均为催化剂与反应物的质量比)。其他反应条件如下:甲醇与油酸物质的量之比为 12:1,反应温度为 65 °C,反应时间为 7 h。反应结果见图 11。

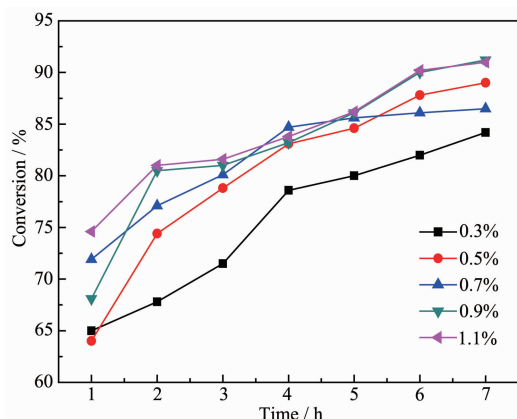


图 11 催化剂用量对油酸转化率的影响

Fig.11 Influence of catalyst loading on the conversion of oleic acid

当催化剂的用量占反应物总质量比在 0.3%~0.9% 范围内变化时,油酸转化率随着催化剂用量的增加而增加,而当催化剂的量升到 1.1% 时,催化效率没有提高。这是由于当催化剂的量小于 0.9% 时,随着催化剂量的增加,活性中心也越来越多,催化效率增大;当催化剂的量增加到 1.1% 时,催化剂的量达到饱和,催化转化率不再有明显增加。综合图 9、10 和 11 的结果可知:当反应时间在 1~6 h 内变化,油酸转化率随时间的增加而增大,当过了 6 h

后,转化率没有明显提高,所以最佳的反应时间可设定为 6 h。

3 结 论

多壁纳米碳管经 F 和浓硫酸磺化反应改性后,制备了一种新型 Lewis 酸型固体酸催化剂 $F-SO_4^{2-}/MWCNTs$ 。在充分利用多壁纳米碳管的大比表面积和碳管表面高度离域化的大 π 键优势的基础上,通过氟与浓硫酸的协同改性作用,在不增加多壁纳米碳管缺陷的情况下,增大了硫酸根在碳管壁上插层的机率,大幅度增加了酸性活性位的数量;进而,由于 S=O 键有电子诱导效应,而 F 有强负电性,两者之间发生强烈的相互作用后形成了 F-S 键,加强了催化剂的稳定性,减少了硫酸根的流失;此外,也改变了碳管表面 SO_4^{2-} 的化学状态,使 S=O 的吸电子效应大幅度增强,从而加剧了 $F-SO_4^{2-}/MWCNTs$ 催化剂的体系电荷不平衡趋势,增强了催化剂正电荷过剩的趋势,在消除 Brönsted 酸位的同时,增加了 Lewis 酸位的含量,消除了 Brönsted 酸因发生水合反应而降低催化效率的可能性。当催化剂 $F-SO_4^{2-}/MWCNTs$ 的量为反应物总质量的 0.9%,甲醇与油酸物质的量之比为 12:1,温度为 65 °C 时,反应 6 h,油酸转化率可达到 90%。

参考文献:

- [1] Wang M, Hu W W, Wang S S, et al. *Bioresources*, **2015**,**10**: 5691-5708
- [2] Soraya H, Jidon J, Thomas S Y C. *Process Saf. Environ. Prot.*, **2015**,**98**:285-295
- [3] Shyamsundar M, Shamshuddin S Z M, Aniz C U. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **2015**,**92**:335-344
- [4] Kaur N, Ali A. *Renewable Energy*, **2015**,**81**:421-431
- [5] Shu Q, Zhang Q, Xu G H, et al. *Food Bioprod. Process.*, **2009**, **87**:164-170
- [6] JIN Shao(金邵). *Thesis for the Doctorate of Beijing University of Chemical Technology*(北京化工大学博士论文). **2010**.
- [7] Juan J C, Jiang Y J, Meng X J, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2007**, **42**:1278-1285
- [8] Iglesias J, Melero J A, Morales G, et al. *Catalysts*, **2015**,**5**: 1911-1927
- [9] Guan Q Q, Shang H, Liu J, et al. *Appl. Energy*, **2016**,**164**: 380-386
- [10] Melero J A, Iglesias J, Morales G. *Green Chem.*, **2009**,**11**: 1285-1308

- [11]Reinoso D M, Damiani D E, Tonetto G M. *Fuel Process. Technol.*, **2015**,**134**:26-31
- [12]Cheryl-Low Y L, Theam K L, Lee H V. *Energy Convers. Manage.*, **2015**,**106**:932-940
- [13]Zhang X H, Tang Q Q, Yang D, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2011**,**126**:310-313
- [14]Yu H, Jin Y G, Li Z L, et al. *J. Solid State Chem.*, **2007**, **181**:432-438
- [15]Maneechakr P, Samerjit J, Uppakarnrod S, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**,**32**:128-136
- [16]Alhassan F H, Rashid U, Taufiq-Yap Y H. *Fuel*, **2015**,**142**: 38-45
- [17]YunJ, Im J S, Lee Y S, et al. *Eur. Polym. J.*, **2010**,**46**:900-909
- [18]Shu Q, Yuan H, Liu B, et al. *Fuel*, **2015**,**143**:547-554
- [19]Wang X, Chen Y, Dai Y Y, et al. *Phys. Chem.*, **2013**,**117**: 12078-12085
- [20]Chen G, Fang B S. *Bioresource Technol.*, **2010**,**102**:2635-2640
- [21]Li W Q, Yang D G, Chen H B, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**,**165**:191-197