



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103084187 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201210547711. 1

C07D 301/12(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 12. 17

C07D 303/42(2006. 01)

(73) 专利权人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市常州大学武进区
滆湖路 1 号

(56) 对比文件

CN 101670299 A, 2010. 03. 17,
CN 101298566 A, 2008. 11. 05,
JP 特开 2011-11201 A, 2011. 01. 20,
CN 101618341 A, 2010. 01. 06,

(72) 发明人 任庆功 陈诚 李为民

(74) 专利代理机构 常州市英诺创信专利代理事
务所(普通合伙) 32258

黄苗. 由生物质木粉制备高比表面积炭基固
体酸催化剂的研究. 《西北农林科技大学硕士学
位论文》. 2011,

代理人 王美华

审查员 孙丹

(51) Int. Cl.

B01J 27/02(2006. 01)

B01J 27/06(2006. 01)

B01J 27/24(2006. 01)

B01J 35/02(2006. 01)

C11C 3/10(2006. 01)

C10L 1/02(2006. 01)

C07C 69/14(2006. 01)

C07C 67/08(2006. 01)

C07C 13/40(2006. 01)

C07C 5/25(2006. 01)

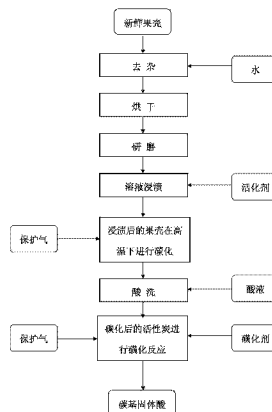
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种碳基固体酸及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种碳基固体酸及其制备方法, 本发明利用新鲜果壳为原料, 将新鲜果壳水洗、烘干并粉碎至需要的粒度后, 加入到活化剂溶液中浸泡活化, 将活化好的果壳烘干后, 在加热条件下碳化, 制备成活性炭, 将制成的活性炭材料研磨成粉末后, 在酸溶液中煮沸, 然后抽滤, 用蒸馏水漂洗并干燥, 将干燥后的活性炭材料加热, 经磺化剂磺化, 将磺化后的混合液缓缓地倒入冷水中并不断搅拌, 抽滤、烘干所得黑色固体粉末即为碳基固体酸。本发明制备的碳基固体酸具有比表面积大, 催化性较高的优点。



CN 103084187 B

1. 一种碳基固体酸的制备方法,其特征在于:所述的碳基固体酸是利用新鲜果壳河南信阳板栗壳为原料制备而成的,所制得的碳基固体酸比表面积为 $1127\text{m}^2/\text{g}$,酸值为 2.48mmol/L ,

所述制备方法的具体步骤为,

(1) 新鲜果壳的预处理:将风干的新鲜果壳河南信阳板栗壳用水反复洗至没有杂质存在,然后将洗净的果壳放入烘箱中干燥,去除水分,筛选出品相较好的果壳,在破碎机中破碎至 $10 \sim 30$ 目备用;

(2) 果壳的活化:在 400mL 烧杯中加入 43g 活化剂磷酸,向烧杯中倒入 100mL 蒸馏水,搅拌溶解得到活化剂溶液,在所述活化剂溶液中加入经过步骤(1)预处理的新鲜果壳河南信阳板栗壳 30g ,搅拌 5min ,常温下浸渍 8h ,然后将浸渍好的样品放入 110°C 烘箱中烘干 2h ,去除水分;

(3) 果壳的碳化:将步骤(2)中活化得到的果壳,在氮气保护气氛下加热至 450°C ,碳化 3h ,制备活性炭,将活性炭研磨成粉末,在 1mol/L 的盐酸溶液中煮沸 30min ,然后抽滤,用蒸馏水漂洗、干燥后得到活性炭材料;

(4) 活性炭材料的磺化:将步骤(3)中得到的活性炭材料,在 130°C 条件下,经发烟硫酸磺化 8h ,活性炭材料与磺化剂溶液的料液比为 $1:13.5\text{g/mL}$,磺化后的混合液缓缓地倒入冷水中并不断搅拌,抽滤、烘干所得黑色固体粉末即为碳基固体酸。

一种碳基固体酸及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固体酸及其制备方法,特别涉及一种碳基固体酸及其制备方法。

背景技术

[0002] 由于酸催化剂的广泛应用以及绿色化工的要求,近年来以低碳生产为目标的绿色催化工艺和催化剂的开发,已成为催化研究的热点。只有采取工艺及催化剂的改进才能实现科技创新与绿色环保相结合,才能带来企业的高效益和社会高效益的同步增长。为克服液体酸催化剂对生产设备的腐蚀性;常与原料和产物形成均相体,造成反应后处理的繁杂;工艺上不利于实现连续化生产要求等缺点,固体酸逐步取代传统的液体酸催化剂,使之广泛应用于化工生产的各个领域是必然的发展方向。通过人们对固体酸近半个世纪的开发,到目前为止,已有大量以前由液体酸参与的化学工艺过程被固体酸所代替。

[0003] 近年来,碳基磺酸化的固体酸作为一种新的,在水中能保持强的质子酸性和稳定性的固体酸而倍受关注。根据对文献的总结,对于碳基磺酸化的固体酸的合成大致有两种思路:第一种是对磺酸化的多环芳香化合物进行不完全碳化。在这种合成方法中,对芳香化合物的磺酸化是反应的第一个阶段,而后得到的磺酸化的芳香化合物在浓硫酸的作用下加热进行不完全碳化。但是,这种方法制备的固体酸在温度超过 100℃ 的液相反应中,易发生芳香化合物的溶脱或者导致严重的失活。另外,在高温浓硫酸的条件下进行碳化的实验操作是十分危险的,因此也限制这种试验方法的推广;第二种的合成方法是对有机化合物先进行不完全碳化后再磺酸化。这种合成方法的提出是在基于安全合成的基础上,以低毒或无毒的物质为原料来制备目标材料。日常生活中常见的蔗糖、葡萄糖、淀粉、纤维素等都被用作碳源在高温下隔绝空气焙烧,使之分解成含有许多小的碳片的无定形碳。再通过磺酸化的方法在无定形碳上引入磺酸基团。相对第一种合成方法,该方法不仅简单而且安全性好。此外,能从自然界中大量存在的资源中合成具有实用价值的高活性的固体酸也是这一合成方法的优势所在。

[0004] Takagaki 等以葡萄糖为原料制备了碳基固体酸(Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon, Takagaki et al, Catal Today, 2006);王督等以淀粉为原料制备了新型的碳基固体酸催化剂(碳基固体酸催化高酸值生物柴油原料降酸效果,王督等,农业工程学报,2009, 25);马芳等人以玉米秸秆为原料制备了碳基固体酸催化剂(玉米秸秆固体酸催化剂及催化合成生物柴油的工艺研究,马芳等,西北农林科技大学学报,2010, 38);李立强以煤基活性炭为载体,腐殖酸钠为碳源制备了复合碳基固体酸(复合碳基固体酸催化剂的制备和应用,李立强,宁夏大学硕士学位论文,2010)。

[0005] 现有技术中,碳基固体酸的合成起始原料大多以蔗糖、葡萄糖、淀粉、纤维素,成本较高且造成资源浪费。在制备碳基固体酸的现有技术中,最终得到的产品大多为无孔的,比表面积低,机械性能差,这就限制了很多的反应物分子特别是那些大分子反应物接近催化剂表面的活性位。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是：现有技术中，碳基固体酸的制备所采用的原料成本较高且造成资源浪费；制备出的产品比表面积较低。

[0007] 为了解决这一技术问题，本发明采用的技术方案是：本发明提供了一种碳基固体酸，该碳基固体酸是利用新鲜果壳为原料，制备而成的，所制得的碳基固体酸比表面积在 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上，酸值在 2.5mmol/L 以上。

[0008] 本发明还提供了一种制备上述碳基固体酸的方法，具体步骤为：

[0009] (1) 新鲜果壳的预处理：将风干的新鲜果壳用水反复洗至没有杂质存在，然后将洗净的果壳放入烘箱中干燥，去除水分，筛选出品相较好的果壳，在破碎机中破碎至 10 ~ 50 目备用，作为优选：新鲜果壳为坚果的果壳，选自板栗壳、松子壳、核桃壳、椰子壳、菱角壳或花生壳中的 1 种或几种的组合物，

[0010] 作为优选：破碎后的粒度为 10 ~ 30 目，进一步地：粒度为 20 目；

[0011] (2) 果壳的活化：按料液比 1:2 ~ 20g/mL，将预处理后的果壳加入到活化剂浓度为 20 ~ 50wt% 的溶液中浸泡 2 ~ 12h，然后将浸泡好的果壳在烘箱中烘干，以除去多余的水分，

[0012] 作为优选：料液比为 1:2 ~ 10g/mL，进一步地：料液比为 1:5g/mL，

[0013] 作为优选：活化剂为金属盐或无机酸，选自氯化锌、氯化铝、氯化铵、氯化钙、氯化氢、磷酸、硫酸、硝酸、硫化钾或铁盐中的 1 种或几种的组合物，进一步地：活化剂溶液为 30wt% 的氯化锌；

[0014] (3) 果壳的碳化：将步骤(2)中活化得到的果壳，在保护气氛下加热至 400 ~ 600℃，碳化 2 ~ 15h，制备活性炭，将活性炭研磨成粉末，在酸溶液中煮沸，然后抽滤，用蒸馏水漂洗、干燥后得到活性炭材料，

[0015] 作为优选：保护气氛选自氮气、二氧化碳、氩气、氦气或氖气中的 1 种或几种组合气氛，进一步地：保护气氛为氮气和 / 或二氧化碳，

[0016] 作为优选：加热温度为 400 ~ 500℃，进一步地：温度为 450℃，

[0017] 作为优选：碳化时间为 2 ~ 10h，进一步地：碳化时间为 2 ~ 6h，

[0018] 作为优选：酸溶液选自盐酸、磷酸、柠檬酸、硫酸或草酸中的 1 种或几种，其浓度为 0.5 ~ 1.5mol/L，进一步地：酸溶液为 1mol/L 的盐酸；

[0019] (4) 活性炭材料的磺化：将步骤(3)中得到的活性炭材料，在 80 ~ 200℃条件下，经磺化剂磺化 6 ~ 15h，磺化后的混合液缓缓地倒入冷水中并不断搅拌，抽滤、烘干所得黑色固体粉末即为碳基固体酸，

[0020] 作为优选：磺化温度为 120 ~ 200℃，进一步地：磺化温度为 150℃，

[0021] 作为优选：磺化时间为 6 ~ 10h，进一步地：磺化时间为 8 ~ 10h，

[0022] 作为优选：磺化剂选自浓硫酸、发烟硫酸、氯磺酸或氨基磺酸中的 1 种或几种的组合，进一步地：磺化剂选自浓硫酸、发烟硫酸和氯磺酸 1 种或几种的组合，再进一步：磺化剂为浓硫酸。

[0023] 本发明具有如下有益效果：

[0024] 选用新鲜果壳作为原料，制备碳基固体酸，降低了固体酸的制备成本，开辟了果壳

高质化的新途径,有效地提高了对果壳的利用率,符合了国家目前可持续发展方针。相比较现有技术中,以稠环化合物为原料制备碳基固体酸的反应条件安全,产品色泽好,制得的碳基固体酸具有较大的比表面积,具有良好的催化效应。

附图说明

[0025] 图 1 是本发明所述通过新鲜果壳制备碳基固体酸的方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0026] 为便于理解本发明,本发明列举实施例如下。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0027] 实施例 1:

[0028] 新鲜果壳的预处理:

[0029] 取新鲜的河南信阳板栗壳(黄棕色),用水反复洗去板栗壳表面的灰尘及杂质,直至洗出的水清澈透明,然后把板栗壳放入 120℃ 的烘箱中,干燥 2h,去除板栗壳中的水分。在烘干的板栗壳中筛选品相较好的板栗壳,在破碎机中破碎至 10-30 目,称取 200g,计为果壳 1。

[0030] 实施例 2:

[0031] 新鲜果壳的预处理:

[0032] 取新鲜的吉林通化松子壳(棕色),用水反复洗去松子壳表面的灰尘及杂质,直至洗出的水清澈透明,然后把松子壳放入 120℃ 的烘箱中,干燥 2h,去除松子壳中的水分。在烘干的松子壳中筛选品相较好的松子壳,在破碎机中破碎至 10-30 目,称取 200g,计为果壳 2。

[0033] 实施例 3:

[0034] 新鲜果壳的预处理:

[0035] 取新鲜的新疆库车核桃壳(黄褐色),用水反复洗去核桃壳表面的灰尘及杂质,直至洗出的水清澈透明,然后把核桃壳放入 120℃ 的烘箱中,干燥 2h,去除核桃壳中的水分。在烘干的核桃壳中筛选品相较好的核桃壳,在破碎机中破碎至 10-30 目,称取 200g,计为果壳 3。

[0036] 实施例 4:

[0037] 新鲜果壳的预处理:

[0038] 取新鲜的山东鲁花花生壳(黄褐色),用水反复洗去花生壳表面的灰尘及杂质,直至洗出的水清澈透明,然后把花生壳放入 120℃ 的烘箱中,干燥 2h,去除花生壳中的水分。在烘干的花生壳中筛选品相较好的花生壳,在破碎机中破碎至 10-30 目,称取 200g,计为果壳 4。

[0039] 实施例 5:

[0040] 选取经过预处理的新鲜果壳为原料进行活化剂溶液浸泡,然后保护气氛下碳化活化制备活性炭材料。

[0041] 在 400mL 烧杯中加入 43g 活化剂,向烧杯中倒入 100mL 蒸馏水,搅拌溶解,在活化剂溶液中加入预处理的新鲜果壳 30g,搅拌 5min,常温下浸渍 8h。然后将浸渍好的样品放

入 110℃烘箱中烘干 2h, 去除水分。将烘干后的样品放在干锅中, 放入管式电炉中, 在氮气的保护气氛下, 450℃下经碳化活化 3h 制备得活性炭。待管式电炉冷却后, 取出其中的活性炭, 研磨, 用 1mol/L 的盐酸煮沸 30min, 然后用蒸馏水洗至 PH 为 7 左右, 烘干即得活性炭材料。

[0042] 选取果壳 1 为原料, 用氯化锌溶液作为活化剂浸渍, 制得活性炭 1;

[0043] 选取果壳 1 为原料, 用磷酸溶液作为活化剂浸渍, 制得活性炭 2;

[0044] 选取果壳 2 为原料, 用氯化锌溶液作为活化剂浸渍, 制得活性炭 3;

[0045] 选取果壳 2 为原料, 用磷酸溶液作为活化剂浸渍, 制得活性炭 4;

[0046] 选取果壳 3 为原料, 用氯化锌溶液作为活化剂浸渍, 制得活性炭 5;

[0047] 选取果壳 3 为原料, 用磷酸溶液作为活化剂浸渍, 制得活性炭 6;

[0048] 选取果壳 4 为原料, 用氯化锌溶液作为活化剂浸渍, 制得活性炭 7;

[0049] 实施例 6:

[0050] 选取活性炭 1 为原料制备碳基固体酸:

[0051] 在 250mL 的四口烧瓶中加入活性炭 10g, 倒入浓硫酸(98% 浓硫酸) 100mL, 将四口烧瓶放入油浴锅中, 在四口烧瓶的一处接口接入氮气, 另一接口作为氮气的出口, 氮气出口接入水中。油浴升温至 120℃, 磺化 8h。反应结束后, 将混合液慢慢倒入冷水中, 并不断搅拌, 冷却后抽滤溶液, 用蒸馏水洗涤黑色固体至中性, 真空干燥 5h, 最终制得碳基固体酸。采用 X 线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR) 的手段对产品进行表征, 结果表明, 碳基固体酸是由连接有磺酸基(-SO₃H) 的芳香碳片组成的无定形碳; 通过氮气吸附 BET 法测得比表面积为 1269m²/g, 通过 NaOH 溶液滴定法测得酸密度为 2.83mmol/L。

[0052] 实施例 7:

[0053] 选取活性炭 2 为原料制备碳基固体酸:

[0054] 在 250mL 的四口烧瓶中加入活性炭 10g, 倒入发烟硫酸 135mL, 将四口烧瓶放入油浴锅中, 在四口烧瓶的一处接口接入氮气, 另一接口作为氮气的出口, 氮气出口接入水中。油浴升温至 130℃, 磺化 8h。处理方法同实施例 6, 最终制得碳基固体酸。采用 X 线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR) 的手段对产品进行表征, 结果表明, 碳基固体酸是由连接有磺酸基(-SO₃H) 的芳香碳片组成的无定形碳; 通过氮气吸附 BET 法测得比表面积为 1127m²/g, 通过 NaOH 溶液滴定法测得酸密度为 2.48mmol/L。

[0055] 实施例 8:

[0056] 选取活性炭 3 为原料制备碳基固体酸:

[0057] 在 250mL 的四口烧瓶中加入活性炭 10g, 倒入浓硫酸(98% 浓硫酸)150mL, 将四口烧瓶放入油浴锅中, 在四口烧瓶的一处接口接入氮气, 另一接口作为氮气的出口, 氮气出口接入水中。油浴升温至 150℃, 磺化 9h。处理方法同实施例 6, 最终制得碳基固体酸。采用 X 线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR) 的手段对产品进行表征, 结果表明, 碳基固体酸是由连接有磺酸基(-SO₃H) 的芳香碳片组成的无定形碳; 通过氮气吸附 BET 法测得比表面积为 1326m²/g, 通过 NaOH 溶液滴定法测得酸密度为 3.52mmol/L。

[0058] 实施例 9:

[0059] 选取活性炭 4 为原料制备碳基固体酸:

[0060] 在 250mL 的四口烧瓶中加入活性炭 10g, 倒入发烟硫酸 80mL, 将四口烧瓶放入油

浴锅中,在四口烧瓶的一处接口接入氮气,另一接口作为氮气的出口,氮气出口接入水中。油浴升温至 150℃,磺化 9h。处理方法同实施例 6,最终制得碳基固体酸。采用 X 线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)的手段对产品进行表征,结果表明,碳基固体酸是由连接有磺酸基(-SO₃H)的芳香碳片组成的无定形碳;通过氮气吸附 BET 法测得比表面积为 1274m²/g,通过 NaOH 溶液滴定法测得酸密度为 1.93mmol/L。

[0061] 实施例 10:

[0062] 选取活性炭 5 为原料制备碳基固体酸:

[0063] 在 250mL 的四口烧瓶中加入活性炭 10g,倒入浓硫酸(98% 浓硫酸) 110mL,将四口烧瓶放入油浴锅中,在四口烧瓶的一处接口接入氮气,另一接口作为氮气的出口,氮气出口接入水中。油浴升温至 160℃,磺化 10h。处理方法同实施例 6,最终制得碳基固体酸。采用 X 线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)的手段对产品进行表征,结果表明,碳基固体酸是由连接有磺酸基(-SO₃H)的芳香碳片组成的无定形碳;通过氮气吸附 BET 法测得比表面积为 982m²/g,通过 NaOH 溶液滴定法测得酸密度为 1.63mmol/L。

[0064] 实施例 11:

[0065] 选取活性炭 6 为原料制备碳基固体酸:

[0066] 在 250mL 的四口烧瓶中加入活性炭 10g,倒入发烟硫酸 95mL,将四口烧瓶放入油浴锅中,在四口烧瓶的一处接口接入氮气,另一接口作为氮气的出口,氮气出口接入水中。油浴升温至 180℃,磺化 8h。处理方法同实施例 6,最终制得碳基固体酸。采用 X 线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)的手段对产品进行表征,结果表明,碳基固体酸是由连接有磺酸基(-SO₃H)的芳香碳片组成的无定形碳;通过氮气吸附 BET 法测得比表面积为 1073m²/g,通过 NaOH 溶液滴定法测得酸密度为 2.47mmol/L。

[0067] 实施例 12:

[0068] 选取活性炭 7 为原料制备碳基固体酸:

[0069] 在 250mL 的四口烧瓶中加入活性炭 10g,倒入浓硫酸(98% 浓硫酸) 120mL,将四口烧瓶放入油浴锅中,在四口烧瓶的一处接口接入氮气,另一接口作为氮气的出口,氮气出口接入水中。油浴升温至 200℃,磺化 9h。处理方法同实施例 6,最终制得碳基固体酸。采用 X 线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)的手段对产品进行表征,结果表明,碳基固体酸是由连接有磺酸基(-SO₃H)的芳香碳片组成的无定形碳;通过氮气吸附 BET 法测得比表面积为 856m²/g,通过 NaOH 溶液滴定法测得酸密度为 1.68mmol/L。

[0070] 实施例 13:

[0071] 将实例 6 中的碳基固体酸用于催化制备生物柴油,在 250mL 的三口烧瓶中加入大豆油和甲醇(摩尔比 1:3),碳基固体酸加入量为大豆油和甲醇总质量的 8%,在 65℃下反应 2h,生物柴油转化率达到 93.6%。

[0072] 实施例 14:

[0073] 将实施例 7 中的碳基固体酸用于催化制备乙酸乙酯,在 250mL 的三口烧瓶中加入乙酸和乙醇(摩尔比 1:1),碳基固体酸加入量为乙酸和乙醇总质量的 8%,在 65℃下反应 2h,乙酸乙酯产率达到 89.3%。

[0074] 实施例 15:

[0075] 将实施例 8 中的碳基固体酸用于催化制备 α -蒎烯异构化反应,催化剂: α -蒎烯

=1:20 (wt), 在 165°C 下反应 4h, α -蒎烯转化率达到 94.87%。

[0076] 实施例 16:

[0077] 将实施例 12 中的碳基固体酸用于催化制备环氧脂肪酸酯, 在 250mL 的三口烧瓶中加入脂肪酸甲酯, 恒速滴加占脂肪酸甲酯质量 30% 的双氧水, 碳基固体酸加入量为脂肪酸甲酯质量的 8%, 在 80°C 下反应 6h, 环氧值达到 4.4%。

[0078] 本发明所述的通过新鲜果壳制备碳基固体酸的方法提供一种植物果壳的废物利用方法, 所述方法制备得到的碳基固体酸的性能指标需要根据所应用的领域进行检测, 检测合格后才能用于相关领域。本发明所述方法制备得到的碳基固体酸优选用于化工、洗涤剂、农牧业及纺织等行业, 不推荐直接用于食品、医药、化妆品等领域。如需要将本发明制备得到的碳基固体酸应用于食品、医药、化妆品等领域, 应严格遵守相关的法律法规, 将碳基固体酸进行全面的检测, 或进行进一步处理, 消除其中对人健康不利的因素, 才能用于这些领域。

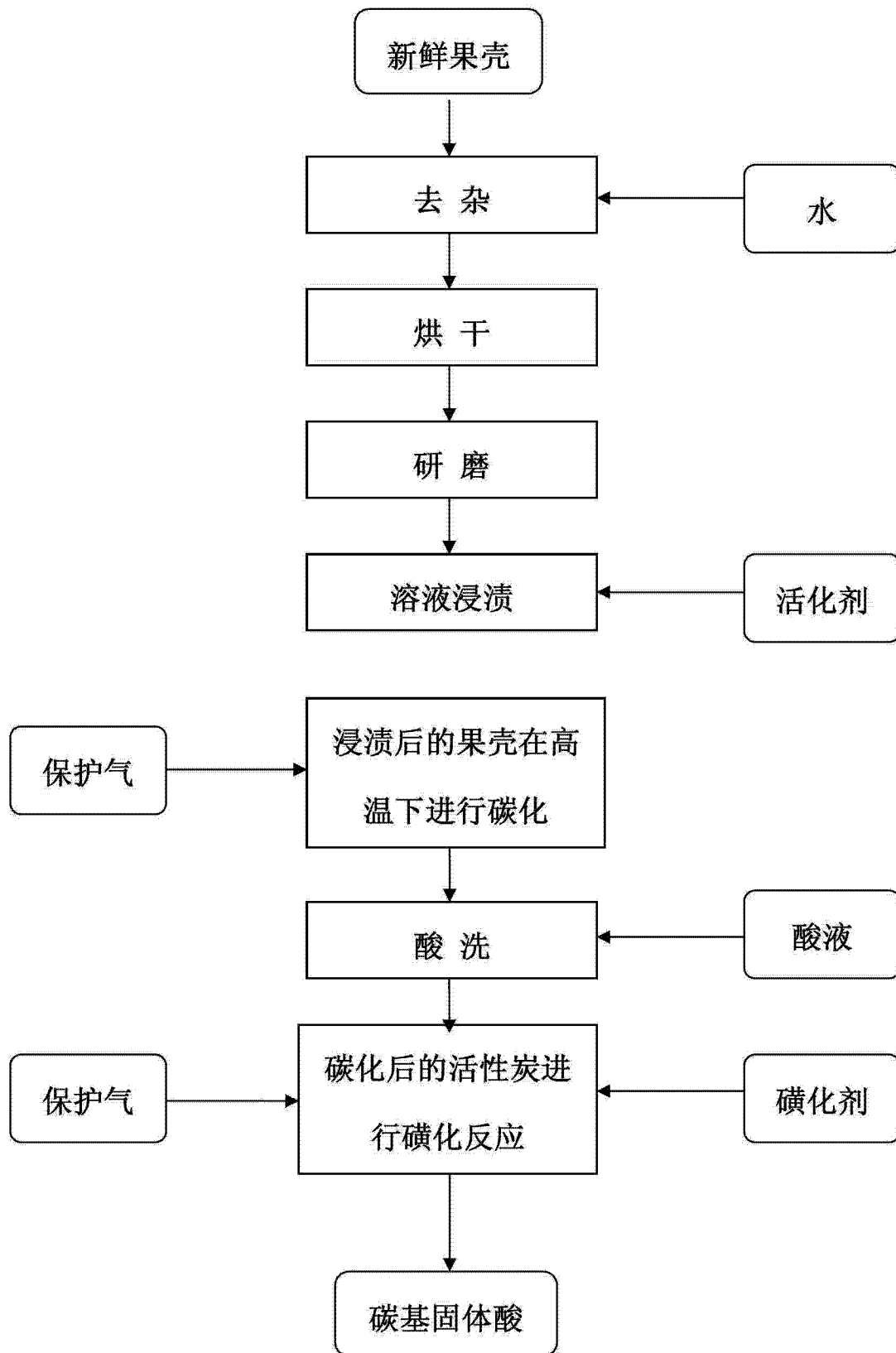


图 1