

摘 要

固体酸替代液体酸催化剂广泛应用于化工生产、分离和净化等领域。固体酸作为一类新型催化剂，具有酸强度高、催化活性好、易分离、无腐蚀及对环境友好等优势。竹子作为一类生长快、易更新的草本植物，在很多国家含量丰富。

本论文利用储量丰富、价格低廉的竹子为原料，通过用硫酸炭化、用发烟硫酸磺化制备了一种新的固体酸催化剂：竹炭基固体磺酸，并对炭化、磺化条件进行了优化。制备的所有竹炭基固体磺酸都用氢氧化钠进行了酸量滴定，并对在较优条件下用竹粉制备的催化剂采用 X 射线衍射、红外光谱、热重分析和拉曼光谱等多种现代测试手段进行结构表征。为进一步考查竹炭基固体磺酸的催化活性和活性稳定性，本论文用该催化剂催化了乙酸的酯化反应和蒎烯的水合反应。根据表征分析及实验结果得出以下结论：

竹粉炭化的较优条件是：硫酸的浓度为 80%，炭化温度为 80℃，竹粉硫酸质量比为 1:8，炭化时间为 3 h。竹炭磺化的较优条件是：磺化温度为 80℃，磺化时间为 2 h，竹炭发烟硫酸质量比为 1:5。以生长期为三年的绿竹的中壁上部制成的竹颗粒为原料制备的催化剂比绿竹其它部位制备的含酸量高。以竹粉为原料，在较优条件下炭化、磺化制备的催化剂含酸量为 $2.05 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

从催化剂表征结果我们可以推断出竹粉在炭化过程中被部分炭化，纤维素与半纤维素的结构被完全破坏，而木质素的网状结构被部分保留，芳香环互相连结成层，构成了含少量石墨微晶的无定形碳；

在磺化过程中磺酸基团取代芳环上的氢原子，构成了固体磺酸。

用竹炭基固体磺酸催化乙酸乙酯的合成，乙酸 0.150 mol，乙醇 0.050 mol，催化剂用量 0.060 g，为反应物总料量的 0.53%，回流温度反应 1.5 h，乙酸乙酯的收率高达 93.63%。竹炭基固体磺酸在催化乙酸与几种不同醇的酯化反应中均表现出了良好的催化活性。

竹炭基固体磺酸能有效地催化 α -蒎烯直接水合，得到以 α -松油醇为主的水合产物，以苧烯、蒎烯等为主的异构化产物。竹炭基固体磺酸为催化剂，丙酮为溶剂，反应物配比 α -蒎烯与水的摩尔比为 1:4，于 60℃ 条件下反应 12 h， α -蒎烯转化率可达 89.61%， α -松油醇的选择性为 41.57%。

竹炭基固体磺酸作为固体酸催化剂不但有较高的含酸量，还有较好的催化活性。它的制备过程简单方便，易于操作，且产量高，效果好。竹炭基固体磺酸在催化酯化反应和 α -蒎烯水合反应时，表现出了很好的催化活性，且重复利用效果良好。

关键词：竹 竹炭基固体磺酸 制备 催化剂 表征

ABSTRACT

Solid acids have wide applications as replacement for unrecyclable liquid acid catalyst in chemical production, separation / purification and polymer-electrolyte fuel-cell (PEFC) technologies because of the green approach to chemical processes. As a new type of catalyst, solid acids have some advantages such as its high acid strength and high activities in many organic reactions, which being easy to be separated from the reaction mixture, no corrosive to reactor and friendly to the environment.

In this work, a series of high acidity biomass char sulfonic acids (BCSA) have been prepared from bamboo in this novel approach. The new route for charring process catalyzed by sulfuric acid and sulfonation process catalyzed by oleum has been established, and the conditions of the process have been optimized. Acid capacities of all prepared samples were measured by acid-base titration and most of which can reach as much as 1.50 mmol g^{-1} . Structural characteristic of samples were made by XRD, Raman spectrum, and FT-IR. The catalytic activities of samples were performed by esterification between acetic acid and ethanol and hydration of α -pinene. Several conclusions can be drawn as follows.

The optimistical charring conditions are concentration of sulfuric acid being 80%, ratio of sulfuric acid and bamboo being 1:8, charring time being 3 h, and charring temperature being 80°C . The optimistical sulfonation conditions are ratio of oleum and CB being 5:1, sulfonation

time being 2 h, and sulfonation temperature being 80°C. Under the better charring conditions and the much better sulfonation conditions, the acid capacity of biomass char sulfonic acid made from bamboo is the highest. It is about 2.05mmol.g⁻¹.

Synthesizing the patterns analysis of XRD, TGA, FT-IR and Raman, the preparation process has proposed, and the possible structure of the biomass char sulfonic acid is given. In the charring process, hemicellulose and cellulose of bamboo are decomposed, parts of lignin begin to decompose, but the basic net structure in lignin is not destructed completely. The fractions which come from the decomposition of hemicellulose and cellulose connect the net structure of lignin into the formation of polycyclic aromatic rings. Five or more aromatic rings compose a small structure unit, and numerous of such units compose an irregularly layer. Finally, many layers make up charred materials. The number of the aromatic rings in a unit has significantly depended on catalytic charring conditions. Sulfonic groups substitute hydrogen atoms at the edge of aromatic rings in the following sulfonation process, resulting in successful introduction of plentiful SO₃H groups onto the aromatic scaffold. Certainly, the catalytic charring process is complexity arising from dehydration, condensation or even sulfonation reaction carried out at the same time.

The catalysts BCSA have shown excellent catalytic activities in

esterification. Ethanol conversion after reflux for 1.5 h and no by-products have been detected. The ethanol conversion increases with the increase of catalyst capacity. While acetic acid being 0.15mol, ethanol being 0.15mol, catalyst capacity being 0.060g, time being 1.5h, the conversion of ethanol is 93.63%. Conversions of acetic acid in esterification between acetic acid and different ethanol catalyzed by BCSA are all above 80% within 1 h and reactions are nearly completed in 2 h. The catalysts BCSA have shown excellent catalytic activities in hydration of α -pinene. While solvent being acetone (10ml), α -pinene being 4ml, distilled water being 1.8g, temperature being 60°C, time being 12h, the α -pinene conversion is 89.61%.

The novel catalyst, biomass char sulfonic acid from bamboo, has high acidity and good activity as solid acid catalyst. The prepare process has been identified to be effective, easily operated and widely applied, and the production has been identified to be high yield, high active, stable and recyclable. Based on what we have seen in catalytic reactions, we are confident that the biomass char sulfonic acid is an efficient catalyst.

Key word: bamboo; bamboo char sulfonic acid; preparation; catalyst; characteristic

湖南师范大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：张锋 2008年6月2日

湖南师范大学学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湖南师范大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

- 1、保密口，在-----年解密后适用本授权书。
- 2、不保密口。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：.....日期： 年 月 日

导师签名：.....日期： 年 月 日

第一章 文献综述

资源问题是人类当今面临的重大课题。煤、石油等天然矿物能源和化工原料日益稀缺,寻找可再生资源,走可持续发展道路,成为当今趋势。生物质作为一种新兴的化工原料和可再生资源,引起了研究者越来越浓的兴趣。竹子是重要的生物质资源之一,它生长快,繁殖更新能力强,产量高,适应性强,如经营管理得当,可实现持续利用。竹子属禾本科竹亚科,生长在热带和亚热带地区,据统计目前全世界竹林面积 2200 万公顷,我国拥有丰富的竹类资源,面积近面积近 46.6 万公顷,居世界首位。

1.1 竹炭的研究概况

1.1.1 竹材的组成

竹材是一种天然的高分子化合物,主要成分是半纤维素、纤维素、木质素、果胶和淀粉。其中前三种占绝大部分,纤维素为竹材的骨架物质,半纤维素为基质物质,包在纤维素外面,木质素与半纤维素、纤维素共同存在于竹材细胞壁中。

纤维素:纤维素大分子的基本结构单元是 D-吡喃式葡萄糖基,各葡萄糖基之间靠 β -苷键链接,相对分子量在 5000-2500000 之间。纤维素是线形大分子,有立体规整度,且分子链具有一定的柔性,使得纤维素形成一种结晶相和无定形相交错的聚集态结构。

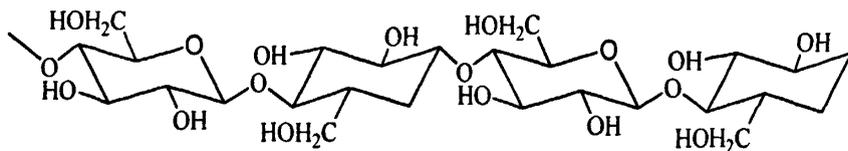


图1-1 纤维素大分子的构象

半纤维素：竹材的半纤维素主要是聚阿拉伯糖 4-O-甲基葡萄糖醛酸木糖，主要的化学结构是 D-木糖基以 (1-4) β 苷键连成主链，在主链木糖基 C₂和 C₃位上分别连接 4-O-甲基-D-葡萄糖醛酸基和 L-呋喃式阿拉伯糖基作为支链。

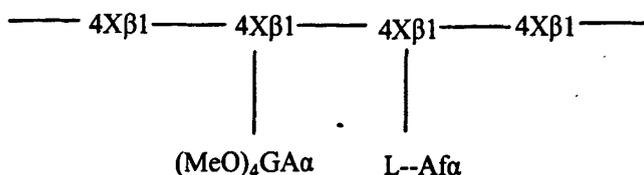


图1-2 竹材半纤维素结构图

木质素：在竹材木质素中，主要存在愈疮木基丙烷与紫丁香基丙烷结构单元，还有少量的对羟苯基丙烷结构单元。结构单元的链接方式有两种：醚键链接和碳碳键链接，其中大约有 60-70% 的苯丙烷单元是以醚键链接到相邻的结构单元上。

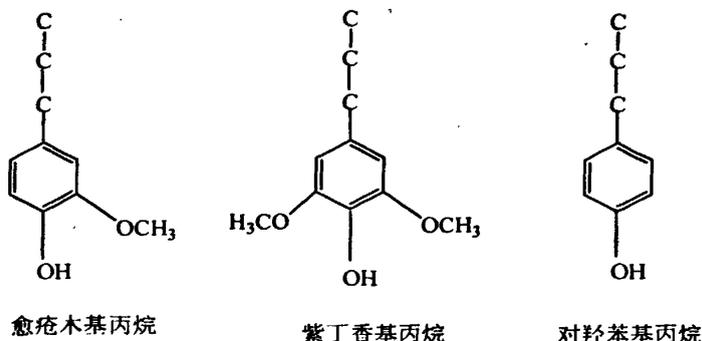


图1-3 木质素的主要结构单元

1.1.2 竹炭的制备原理

竹材主要由纤维素、半纤维素和木质素构成,竹炭是由这三种物

质不同程度地分解炭化而形成的。在热解过程中随着微管束、薄壁组织逐渐缩小和孔结构的变化，竹材中的纤维素、半纤维素和木质素依次分解，形成的产物有竹炭、竹醋液和水煤气。不同热解温度，竹材热解反应和产物也不同。竹炭厂家的热解过程可分为四个阶段^[1]：

- (1) 干燥：在 150℃ 以下，热解非常缓慢，主要是竹材中的吸附水的蒸发逸出，化学组分几乎没有变化。
- (2) 预炭化：在 50-275℃，竹材热解反应比较明显，纤维素分解生成 CO₂、CO 和少量的醋酸等物质。
- (3) 炭化：在 275-450℃，竹材急剧热分解，生成大量分解产物，有甲烷、乙烷、甲醇、醋酸和竹焦油等。这一阶段主要是木质素分解。
- (4) 煅烧：在 450-1000℃，竹炭已经形成，基本不发生分解反应，残留在竹炭中的少量挥发物质排出，以提高炭品质。

目前，竹炭的工业制备方法主要为土窑直接烧制法和干馏釜热解法两种^[2,3]。土窑烧制法是采用燃料(木材) 直接加热方式，土窑口的燃料燃烧产生热量上升到窑顶，再向窑内扩散，窑内烟气循环流动，各点热量和温度基本均匀。土窑烧制法通常有烟熏预干燥、干燥、预炭化、炭化、煅烧(精炼)、自然冷却等阶段。土窑用的鲜竹，一般在室外放置一周左右，再放入窑中进行烟熏预干燥大约1周，煅烧结束后，竹炭自然冷却至窑口温度为 50~60℃ 需要一周，出窑需要 2天，所以从装窑到出炭大约需要 25~30 天，竹炭得率一般为 20% 左右。土窑造价便宜，精炼温度高，竹炭密度大，但质量稳定性差，竹

炭得率不高。干馏热解法的设备从目前看主要是外热式立式干馏釜,这种干馏釜既可用预干至含水率为 20%~25% 的竹材烧制竹炭,也可用未经预干的竹材。由于在烧制过程中基本不存在竹炭被氧化的问题,因此竹炭得率较高,一般为 25%左右,高时可达 35%,烧制周期为 48~72 小时。但精炼温度不高,影响竹炭密度,干馏釜体积小,竹炭产量低。

1.1.3 竹炭的结构

竹炭的固定碳含量 85%~88%; 灰分含量 2%~4%; 片炭含水率 5%~8%, 颗粒炭含水率 14%~18%; 挥发分 6%~8%; 比表面积 300~600 m²/g; 干炭热值 30 000~33 000 kJ/kg; pH 值 8~9^[2]。

同竹材相比,竹炭横切面光滑平整,轮廓清晰,部分表皮细胞和胞间层细胞被烧掉,构成维管束的纤维帽、维管束鞘、木质部和韧皮部全部炭化形成光滑的整体表面,其纤维帽、木质部、维管束和韧皮部的界限轮廓完全消失^[4-8]。张东升^[9]等对竹炭的微观结构,包括炭化前后的整体形貌特征、竹炭的外表面形貌特征、竹炭薄壁组织构造、竹炭维管束构造进行了表征。结果表明竹炭的外表面仍然保留着竹材表皮粗糙不平的颗粒状态,继承了竹材的多孔状和各向异性构造特征,但是竹炭基本组织细胞的细胞壁间隙消失,细胞壁变薄。炭化后,薄壁细胞内侧淀粉颗粒挥发则薄壁细胞内壁变的光滑、干净。

为了对竹炭的微观结构有进一步了解,侯伦灯^[10]等运用X射线衍射分析技术 (X2ray Diffraction) 对不同炭化工艺制备的竹炭材料进行检测分析,结果表明在衍射角度 2θ 为 24° 和 43° 附近出现衍射

小峰,说明竹炭细微结构单元有晶化现象存在或其细微结构单元的

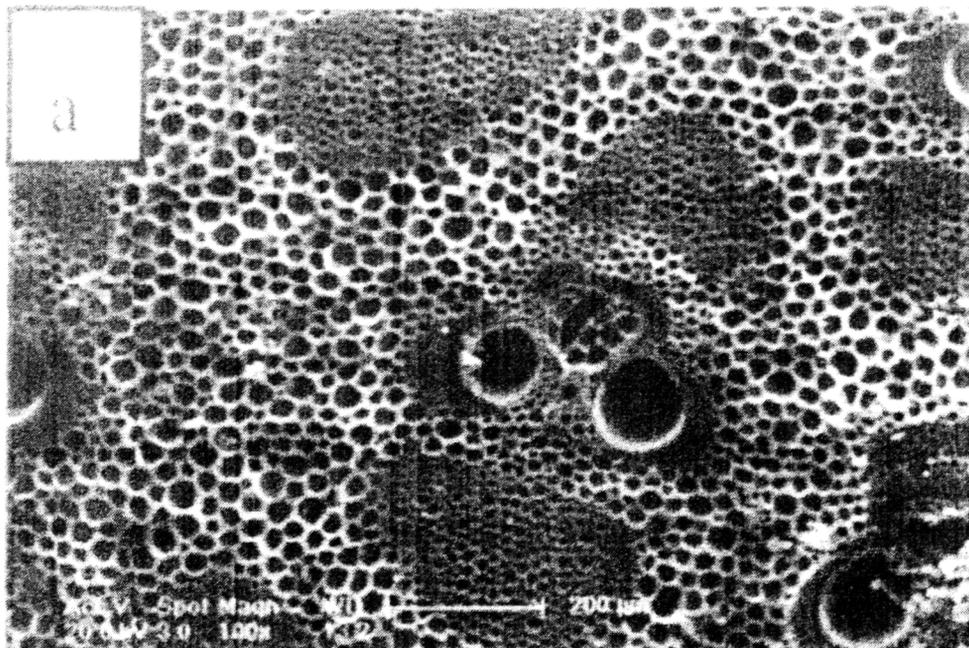


图1-4竹炭的电镜扫描图

部分碳原子的排列有秩序,且其衍射峰强度随竹材炭化温度的升高而加强,竹炭微晶结构的无序化受到一定影响,有向有序化方向移动的迹象。也进一步证明了炭化温度升高,竹炭的微结构将趋于收缩,竹炭的固定碳含量增加、挥发分含量减小、灰分含量增大、密度增加和导电性能增加。

1.1.4 竹炭的用途

由于竹炭的微孔构造和高比表面积,竹炭具有很强的吸附能力,是一种很好的环保材料。目前日本已将竹炭应用于水的净化、室内空气的净化和湿度的调节,并开发了床垫、枕芯、饮料和洗涤、护肤、保健用品。

根据竹炭的特性,其应用开发主要从三个方面来考虑:(1)利用竹炭的吸附性能吸附环境污染物,改善环境。(2)利用竹炭的半导体

机能，与其它半导体材料复合，分解环境污染物。(3)利用竹炭放射、屏蔽电磁波机能开发新产品。

竹炭现有的用途可归纳为以下几类^[1,11]

(1) 燃料：竹炭燃烧时清洁、安全，是一理想的燃料。

(2) 竹活性炭：竹炭活化后制得的竹活性炭细孔均匀，比表面积大，产率高，比表面积和吸附率可与椰子壳活性炭媲美。

(3) 住宅环境材料：竹炭对水分有吸放调节功能，将竹炭填装地板下和墙壁中，加上竹炭的负离子作用，可以遏制室内湿度上升和霉菌、微生物的繁衍，有防菌、调节湿度的功效。

(4) 水质处理：竹炭不仅可用来处理自来水，还可以用来处理污水、河道、渔场。

(5) 美容材料：竹炭加入到美容霜、肥皂中，对皮肤具有特殊的护理功效，且对皮肤病有一定的预防和治疗作用。

(6) 改良土壤：竹炭加入到土壤中，可用来改良土壤，促进作物根系的良好生长。

(7) 高电导性材料：竹炭具有电磁屏蔽性，重量轻，耐火耐热，化学稳定性好，可用于电子仪器、汽车、航空上。

(8) 吸附异味：竹炭具有很强的吸附能力，将竹炭放入冰箱、橱窗、柜子、汽车内，可以除湿、防霉、除臭，还可以吸附甲醛等有害化学物质。

(9) 保健产品：竹炭具有吸附能力，能清净空气、除湿消臭；竹炭还能辐射远红外线，渗透血管，刺激身体的经络穴道，改善身体器

官机能。所以衣物、家居用品中加入竹炭能消毒杀菌、调湿除臭、按摩、抗红外线，起到良好的保健作用。

(10)保鲜材料：竹炭对鲜花、水果有一定的保鲜作用。

(11)其它用途：在煮米饭时加入竹炭，米饭变得更为可口；用竹炭处理后的清酒（日本米酒）变成了另外一种口味的日本威士忌酒。

1.1.5 竹炭性能的研究进展

竹炭性能的研究主要集中在以下方面：吸附性能、导电性能、改良土壤的性能、远红外线功效、负离子功效^[12]。

(1) 竹炭吸附性能的研究：竹炭具有较高的孔隙度，其孔隙包括大孔、中孔和微孔，竹炭丰富的孔隙分布和高比表面积使其具有良好的吸附特性。研究表明：竹炭的比表面积^[13]可达 $360 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，是普通木炭的 2~5 倍。吸附性能是竹炭的首要性质，依靠竹炭的优良性能开发的吸附材料目前在环境保护、医学和食品等领域已经发挥了重要作用。杨磊等^[14,15]利用竹炭对甲醛、苯酚进行了吸附和脱附实验，证明竹炭对甲醛、苯酚有吸附功能，且随温度的升高吸附值增加。徐亦刚等^[16]关竹炭对 2,4-二氯苯酚的吸附特性及影响因素进行了研究，证明竹炭对 2,4-二氯苯酚具有较强的吸附能力。张启伟等^[17]研究了竹炭对饮用水中氟离子的吸附，研究表明竹炭作为吸附剂除氟效果高、再生容易、对水质无影响。另外他们还考察了竹炭对水中重金属铅离子的吸附，认为竹炭是理想的除铅吸附材料^[18]。

(2)竹炭导电性能的研究：竹炭具有良好的导电率，又不同于金属导体,可以用来制得绝缘体、半导体、导体。随着电子科学技术的

广泛应用和电子工业的高速发展,电磁波污染日益严重,电磁干扰已成为新的社会公害^[19],所以研究竹炭导电性能具有重要的理论和现实意义。江泽慧^[20]和张文标等人^[21]分别对竹炭的导电性能和导电机理进行了研究,认为竹炭导电主要有离子导电和石墨导电两种。刘洪波等^[22]研究用竹炭活化制电极,在炭化温度为 700 °C,碱炭比为 4,活化温度为 800 °C,活化时间为 0.5 h 时制得的高比表面积活性炭的双电极比电容可达 55 F·g⁻¹。由它组装的 EDLC 具有良好的充放电性能,容量大体积小,充放电简单快速,使用范围宽,电压保持好,充放电次数不受限制^[23]。龚金保等^[24]以竹子为原料在 1000 °C 下真空热解制得无定形炭,用作锂电池炭负极材料,充放电效率可达 85 % 以上。邵千钧等^[25]对竹炭的电阻率的研究结果表明,由于竹炭的孔隙度较大,具有很强的吸湿性,因含水率的增加而电阻率增大。赵丽华^[26]得出了竹炭的电阻率与烧制工艺、灰分、密度和微观结构有关的结论。

(3) 竹炭负离子功效和远红外功效的研究:有研究表明,竹炭^[12]中有负离子 4 000~7 000 cm⁻³。负离子可以和空气中的正离子烟粒、灰尘、细微杂质等有害物质相结合沉降地面,因而竹炭有净化空气,降低有害物质、过敏源进入呼吸系统,提高空气质量等作用。竹炭辐射的远红外线能渗透血管,刺激身体的穴道,改善身体器官机能^[19]。竹炭装入家织用品中,具有消臭按摩、杀菌抑毒等功效。

1.2 本课题的研究内容及意义

由于化石类能源与化工原料资源的不断开采,使这一类自然资源出现紧缺,于是人们加大了对生物资源的应用研究。本课题研究利用

以可再生的竹子为原料通过用浓硫酸炭化、用发烟硫酸磺化制备竹炭基固体磺酸，把这类天然生物质材料改性成为一种固体磺酸催化剂：竹炭基固体磺酸。通过以催化剂的酸含量为探针，对炭化、磺化条件进行了优化实验，用竹粉在较优条件下制备的竹炭基固体磺酸的酸量为 2.05 mmol/g。

由以上的文献综述可知，竹子作为一种可再生易得的生物资源，虽然将竹炭作为吸附剂、电池和电磁屏蔽等功能材料已有不少的研究，但用竹子合成为固体磺酸还未见报道。我们发现利用再生能力强的竹子为原料制得生物质炭基新型固体磺酸，用于催化乙酸酯类的合成和 α -蒎烯的水合，特别是催化正醇与酸的酯化反应时，都取得了良好的催化效果。这种固体酸催化剂的制备方法是由本课题的负责人尹笃林教授首创设计的，并申请获得专利，这一研究对进一步开发利用竹炭有一定的推动意义。

第二章 竹炭基固体磺酸的制备和结构表征

2.1 引言

我国具有丰富的竹类资源，面积近 46.6 万公顷，居世界首位。竹材主要用于建筑、家具、造纸等行业。竹子是一种生长周期短、成长快、更新易、再生能力强的生物资源，易于可持续经营，因此日益受到人们的重视。随着 20 世纪 90 年代以来兴起的“竹炭热”，竹炭成为竹子的重要产物，主要用于燃料、环境保护、食品保鲜、农业生产等方面。目前一些研究者对碳材料的结构和应用进行了进一步的探索，包括碳纳米管^[27]、有机物热解碳^[28]等。本文研究以普通绿竹为原材料制备一种新型固体酸催化剂：竹炭基固体磺酸。随着催化科学的发展和环境意识的增强，采用固体酸化剂催化反应的工艺已成为目前的研究热点^[29-32]。采用固体酸取代浓硫酸催化反应不仅催化活性强，选择性好，酯化收率高，而且不腐蚀设备，无三废污染。由于化石类能源与化工原料资源的不断开采，人们加大了对生物资源的应用研究。利用可再生的竹子为原料制备生物质炭基固体磺酸，把这类天然生物质材料改性成为一种固体磺酸催化剂目前文献资料中还没有详细报道。

2.2 实验内容

2.2.1 原料及试剂

原料竹粉取自益阳竹材加工厂的余料，主要成分是纤维素、半纤

纤维素、木质素。

主要化学试剂如表 2-1 所示:

表 2-1 化学试剂

Table 2.1 The chemic reagents used in experiment

药品名称	级别	生产厂家
磺酸树脂	分析纯	南开大学化学试剂厂
95 wt%硫酸	化学纯	湖南株洲开发区石英化玻有限责任公司
发烟硫酸 50%	化学纯	上海振兴化工二厂
乙醇	分析纯	湖南师大化学试剂厂
乙酸	分析纯	湖南师大化学试剂厂
甲醇	分析纯	湖南师大化学试剂厂
正丙醇	分析纯	中国医药集团上海化学试剂厂
异丙醇	分析纯	中国医药集团上海化学试剂厂
正丁醇	分析纯	天津市博迪化工有限公司
环己醇	分析纯	成都科龙化工试剂厂
苯乙醇	分析纯	天津大茂化学试剂厂
蒎烯	分析纯	株洲林化厂
丙酮	分析纯	湖南师大化学试剂厂

2.2.1.1 绿竹的预处理

绿竹竹粉取自益阳竹材加工厂，取 100 g 竹粉用去离子水洗净，再用 100℃去离子水煮 12 h，晒干，然后放入 100℃烘箱中干燥 12 h，自然冷却后放入干燥器中备用。

2.2.1.2 试剂的配制

各浓度的硫酸的配制：取 100 g 质量分数为 95 % 的浓硫酸于干净的烧杯中，再缓慢加入到准确计量的去离子水中，边加边搅拌，待溶液冷却，倒入试剂瓶中，贴上标签备用。

2.0 mol/L 的氯化钠溶液的配制：称取 58.5 g 氯化钠固体放入干净的烧杯中，加入 100 mL 去离子水溶解，冷却，移至 500 mL 容量瓶中，定容，贴标签。

0.020 mol/L 的氢氧化钠溶液的配制：称取 0.40 g 氯化钠固体放入干净的烧杯中，加入 100 mL 去离子水溶解，冷却，移至 500 mL 容量瓶中，定容，用 0.10 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾标定，贴标签。

2.2.2 仪器设备

主要仪器设备及分析检测设备如表 2-2 所示。

表 2-2 实验所用仪器
Table 2.2 The table of experimental apparatus.

仪器名称	型号	制造厂家
电热套	ZHQ	巩义市英峪予华仪器厂
集热式恒温电磁搅拌器	DF-101B	浙江乐成电器厂
高效液相色谱仪	Agilent-1100	美国安捷伦公司
气相色谱-质谱联用仪	Saturn 2100T	美国瓦里安公司
高效液相色谱-离子阱质谱仪	LCQ-Advantage	美国菲尼根公司
气相色谱仪	GC-950	上海海欣色谱有限公司
红外分光光谱仪	AVATAR 370	美国 Thermo Nicolet 公司
X-射线衍射仪	Y-2000	丹东射线仪器公司
DTA-TG 差热热重扫描量热仪	STA 409 PC	德国 Netzsch 公司

2.2.3 催化剂的制备

2.2.3.1 竹炭的制备

取 4 g 干燥的竹粉置于圆底烧瓶中，再加入一定浓度的浓硫酸，在一定温度下加热数小时，得黑色固体竹炭，待产物冷却后用去离子水洗涤至滤液呈中性，再将竹炭置于 2000 mL 的圆底烧瓶中，加入 1200 mL 离子水在 100℃ 的条件下加热搅拌 5 h，过滤，洗涤至滤液呈中性，竹炭继续用去离子水在同样的条件下加热、搅拌、洗涤，直至滤液呈中性。竹炭放入烘箱中在 100℃ 的条件下干燥 12 h，冷却，装

入密封袋，贴上标签，放入干燥器中。

2.2.3.2 竹炭基固体磺酸的制备

取 2 g 干燥的竹炭置于圆底烧瓶中，再加入一定量的 50 % 的发烟硫酸，在一定温度下加热数小时，得黑色固体竹炭基固体磺酸，待产物冷却后用去离子水洗涤至滤液呈中性，再将竹炭基固体磺酸置于 2000 mL 的圆底烧瓶中，加入 1200 mL 的去离子水在 100℃ 的条件下加热搅拌 5 h，过滤，洗涤至滤液呈中性，竹炭基固体磺酸继续用去离子水在同样的条件下加热、搅拌、洗涤，直至滤液呈中性。竹炭基固体磺酸放入烘箱中在 100℃ 的条件下干燥 12 h，冷却，装入密封袋，贴上标签，放入干燥器中。

2.2.4 催化剂的表征

以 X-射线衍射、拉曼光谱、红外光谱、热重分析等手段对竹炭基固体磺酸的结构、表面性质和热稳定性进行了表征。

2.2.4.1 酸量滴定^[33]

取竹炭基固体磺酸 0.050 g，加入 15 ml 2 mol·L⁻¹ 氯化钠溶液，微波振荡 30 min，过滤，滤液用 0.020 mol/L 的氢氧化钠溶液滴定，指示剂为酚酞。

$$\text{含酸量 (mmol/g)} = V(\text{ml}) \times 0.020(\text{mol/L}) \div 0.050(\text{g})$$

2.2.4.2 多晶 X 射线衍射 (XRD)

采用丹东射线仪器公司 Y-2000 型 X 射线衍射仪对产品进行 X-射线衍射 (XRD) 分析，测试条件：铜靶，镍滤波，管压为 30 KV，电

流 250 mV。

2.2.4.3 傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)

采用 Nicolet AVATAR 370 型傅立叶红外光谱仪对催化剂进行红外分析, KBr 压片。

2.2.4.4 热分析 TG-DTG

采用德国 Netzsch 公司的 STA409 型热重分析仪对产品进行热分析, 测试条件: 氮气流量 100 mL/min, 升温速度 10°C/min, 温度范围: 室温 -800°C。

2.2.4.5 拉曼光谱

在 Renishaw RM1000 型拉曼光谱仪上分析得到, 液氮冷却。氦离子测定波长范围为 2000-400 cm^{-1} 。

2.3 实验结果与讨论

2.3.1 炭化条件对竹炭基固体磺酸的酸量的影响

浓硫酸在竹粉的炭化过程中起着很强的脱水作用, 使竹粉中的氢氧以水的形式逸出, 另外浓硫酸对竹粉有侵蚀、溶解作用, 它能渗透到竹粉内部, 溶解木质素原料中的纤维素。在竹粉炭化过程中纤维素与半纤维素的结构被完全破坏, 而木质素的网状结构被部分保留, 形成芳香环, 芳香环互相连结成层, 构成了含少量石墨微晶的无定形碳; 在磺化过程中磺酸基团取代芳环上的氢原子, 构成了固体磺酸。这种结构通过进一步磺化引入磺酸基成为一种固体磺酸催化剂。可见, 竹炭的结构对磺酸基的引入量起着决定性的作用, 而炭化的结构是由炭化条件所决定的, 可见对于炭化条件优化的研究是制备竹炭基固体磺

酸的关键性的一步。炭化条件的优化是以竹炭基固体磺酸的酸量为衡量标准的。影响炭化的主要因素有硫酸的浓度、炭化温度、炭化时间、竹粉硫酸质量比，设定磺化条件为 80℃、2 h、竹炭发烟硫酸质量比 1:5 不变，改变炭化条件中的单个因素，以考查炭化条件对催化剂含酸量的影响。

2.3.1.1 炭化温度对竹炭基固体磺酸的酸量的影响

设定炭化时间为 3 h，硫酸浓度为 80%，竹粉浓硫酸质量比为 1:8。炭化温度分别为 40℃、60℃、80℃、100℃、120℃，实验结果如图 2-1 所示：

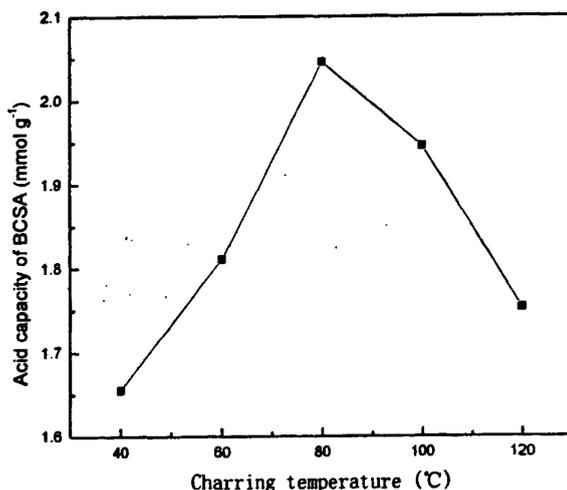


图 2-1 炭化温度对竹炭基固体磺酸含酸量的影响
Fig.2-1 The effect of temperature of charring on acid capacity of BCSA

由图 2-1 可知，竹炭基固体磺酸的含酸量随着温度的增加而增加，但超过 80℃后含酸量随着温度的增加而降低。温度太低，炭化时半纤维素与纤维素分解不完全，影响了碳网的形成；温度太高，炭化时

破坏了木质素的网状结构,使芳氢原子的数量减少了,因而降低了催化剂的酸含量。

2.3.1.2 硫酸浓度对竹炭基固体磺酸含酸量的影响

设定炭化温度为 80°C , 竹酸比为 1:8, 反应时间为 3 h。硫酸浓度分别为 70 %、75 %、80 %、85 %、90 %。实验结果如图 2-2:

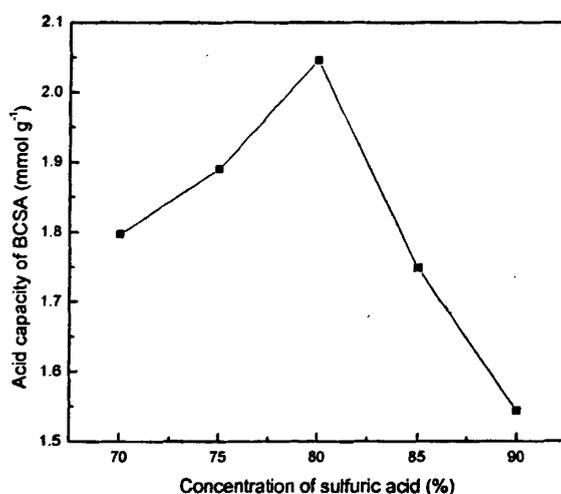


图 2-2 炭化硫酸浓度对竹炭基固体磺酸含酸量的影响

Fig.2-2 The effect of concentration of sulfuric acid of charring on acid capacity of BCSA

由图 2-2 可知,竹炭基固体磺酸的含酸量随着硫酸浓度的增加而增加,但超过 80 % 后含酸量随着硫酸浓度的增加而降低。因为硫酸浓度过低,使得炭化不完全;硫酸浓度过高,则破坏了木质素的网状结构,使芳氢原子的数量减少了,因而降低了催化剂的酸含量。

2.3.1.3 反应时间对竹炭基固体磺酸含酸量的影响

设定炭化温度为 80°C , 硫酸浓度为 80 %, 竹粉硫酸质量比为 1:8。

反应时间分别为 1 h、3 h、5 h、7 h。实验结果如图 2-3 所示：

由图 2-3 可知，竹炭基固体磺酸的含酸量随着反应时间的增加而增加，但超过 3 h 后含酸量随着竹酸质量比的增加而降低。时间太短，炭化时半纤维素与纤维素分解不完全，影响了碳网的形成；时间太长，炭化时破坏了木质素的网状结构，使芳氢原子的数量减少了，因而降低了催化剂的酸含量。

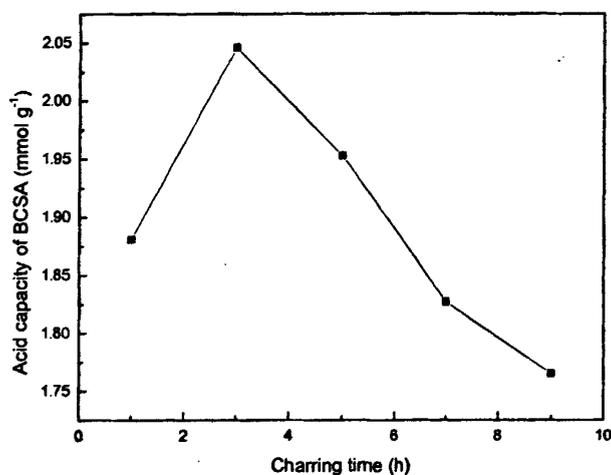


图 2-3 炭化时间对磺酸基竹炭含酸量的影响

Fig.2-3 The effect of time of charring on acid capacity of BCSA

2.3.1.4 竹粉、硫酸质量比对竹炭基固体磺酸含酸量的影响

设定炭化时间为 3 h，硫酸浓度为 80%，反应温度为 80℃。炭化竹粉、硫酸质量比分别为 1:6、1:8、1:10。实验结果如图 2-4 所示：

由图 2-4 可知，竹炭基固体磺酸的含酸量随着竹酸质量比的增加而增加，但超过 1:8 后含酸量随着竹酸质量比的增加而降低。因为硫

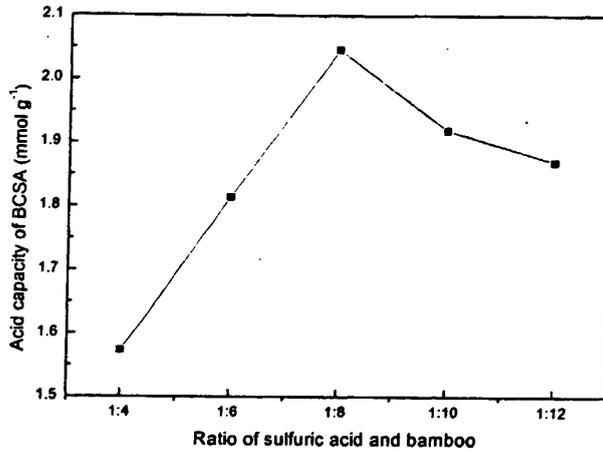


图 2-4 炭化竹粉硫酸质量比对竹炭基固体磺酸含酸量的影响

Fig.2-4 The effect of ratio of sulfuric acid and bamboo of charring conditions on acid capacity of BCSA

酸量少，使得炭化不完全；硫酸过量，则破坏了木质素的网状结构，使芳氢原子的数量减少了，因而降低了催化剂的酸含量。

2.3.1.5 炭化的四因子三水平标准正交实验

为了进一步研究炭化条件对催化剂酸量的影响，设计了炭化的四因子三水平标准正交实验。试验因素水平见表 2-3，炭化正交实验结果见表 2-4，正交分析见表 2-5，磺酸基竹炭的含酸量的方差分析见表 2-6。

表 2-3 因素水平表

Table 2-3 The factor and level

	硫酸的浓度 A(%)	温度 B(°C)	时间 C(h)	竹酸质量比 D
1	75	60	1	1: 6
2	80	80	3	1: 8
3	85	100	5	1: 10

影响炭化的主要因素有硫酸的浓度、温度、时间、竹粉硫酸质量比，由正交分析结果可知影响炭化的主要因素是温度和时间，其极差表 2-4 炭化正交实验结果 R 分别为 0.271 和 0.127，其中温度的影响最为显

表 2-4 炭化正交实验结果
Table 2-4 The result of experiment

	A	B	C	D	磺羟基竹炭含酸量 /mmol/g
	硫酸浓度/%	温度/°C	时间/h	竹酸质量比	
1	75	60	1	1:6	1.508
2	75	80	3	1:8	1.890
3	75	100	5	1:10	1.651
4	80	60	3	1:10	1.651
5	80	80	5	1:6	1.747
6	80	100	1	1:8	1.890
7	85	60	5	1:8	1.555
8	85	80	1	1:10	1.890
9	85	100	3	1:6	1.794

表 2-5 正交分析表
Table 2-5 The result of analysis

指标因素	A	B	C	D
I	5.049	4.714	5.288	5.049
II	5.288	5.527	5.335	5.335
III	5.239	5.335	4.953	5.192
i	1.683	1.571	1.763	1.683
ii	1.763	1.842	1.778	1.778
iii	1.746	1.778	1.651	1.731
R (极差)	0.08	0.271	0.127	0.095

表 2-6 方差分析表
Table 2-6 The result of analysis

方差来源	平方和	自由度	均方	F	显著性
硫酸的浓度	0.011	2	0.0055	1.000	
温度	0.120	2	0.060	10.910	
时间	0.029	2	0.0145	2.636	
竹酸质量比	0.014	2	0.007	1.4	
Se	0.011		0.0055		
总和	0.174	8			

著，由方差分析表中的数据可以明显看出，而硫酸浓度和竹粉硫酸质量比的影响相对较小。由正交分析和方差分析的结果可知各因素对炭化影响的次序为温度 > 时间 > 竹酸质量比 > 硫酸浓度。炭化的最佳工

艺条件为 80 % 的硫酸、反应温度 80℃、时间 3 小时、竹粉硫酸质量比 1: 8。

2.3.2 磺化条件的影响

磺化的影响条件主要有温度、时间和竹炭发烟硫酸质量比,取 80% 的硫酸在温度 80℃、竹酸质量比 1:8、时间 3 h 的条件下制备的竹炭,在不同的条件下磺化以研究各磺化条件对磺酸基竹炭制备的影响。

2.3.2.1 磺化温度对竹炭基固体磺酸含酸量的影响

设定磺化时间为 2 h,竹炭发烟硫酸质量比为 1:5,磺化温度分别为 40℃、60℃、80℃、100℃、120℃、140℃。实验结果如图 2-5 所示:

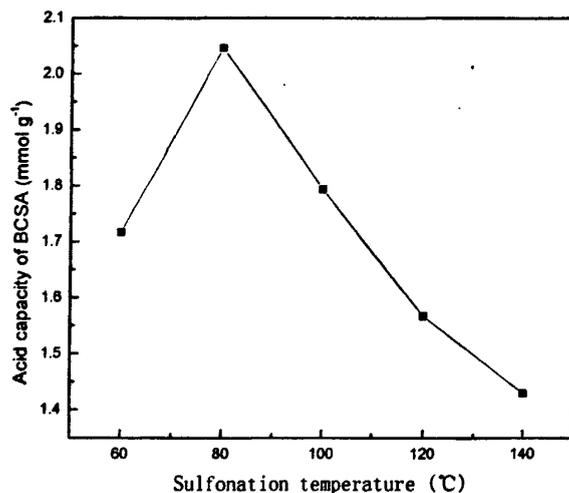


图 2-5 磺化温度对竹炭基固体磺酸含酸量的影响

Fig.2-5 The effect of temperature of sulfonation on acid capacity of BCSA

由图 2-5 可知,温度对磺化反应的影响很大,温度过低时反应速度慢,反应不容易进行,使反应效率降低;随着温度的升高,使反应

速率增大，磺化反应本身是一个放热反应，反应速率过快，会因散热不及时导致温度难以控制，局部温度过高，从而带来大量副反应的发生，如氧化、过磺化，生成砜和酸酐等。

2.3.2.2 磺化时间对竹炭基固体磺酸含酸量的影响

设定磺化温度为 80℃，竹炭发烟硫酸质量比为 1:5，磺化时间分别为 1 h、2 h、4 h、6 h。实验结果如图 2-6 所示：

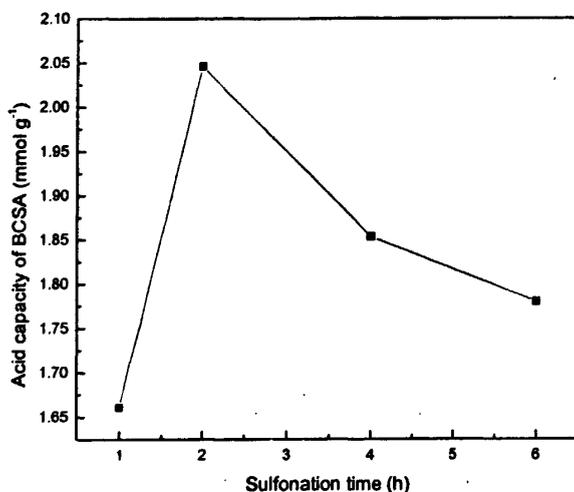


图 2-6 磺化时间对竹炭基固体磺酸含酸量的影响
Fig.2-6 The effect of time of sulfonation on acid capacity of BCSA

由图 2-6 可知，磺化时间过短会使磺化反应不完全而导致催化剂量太低；但时间超过 2 h 后，随着磺化时间的加长，竹炭基固体磺酸的含酸量反而降低，因为反应时间过长反而促使了副反应和脱磺反应(逆反应)的进行。

2.3.2.3 竹炭发烟硫酸质量比对竹炭基固体磺酸含酸量的影响

设定磺化温度为 80℃，磺化时间为 2 h，竹炭发烟硫酸质量比

别为 1:3、1:5、1:8、1:10。实验结果如图 2-7 所示：

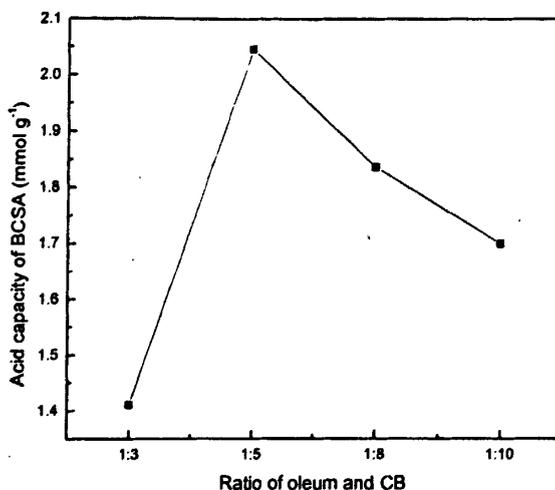


图 2-7 磺化炭酸质量比对竹炭基固体磺酸含酸量的影响

Fig.2-7 The effect of the ratio of oleum and CB of sulfonation conditions on acid capacity of BCSA

由图 2-7 可知，发烟硫酸用量太少会导致磺化不足，随着用量的增加，磺化的效率会增加，但过多的发烟硫酸会导致副反应的发生，如氧化、过磺化，生成砒和酸酐等，使产品的含酸量降低。所以其最佳比为 1:5。2.3.3 反应物的质量对竹炭基固体磺酸含酸量的影响

固定炭化条件是：浓硫酸的浓度为 80%，炭化温度为 80℃，竹粉硫酸质量比为 1:8，炭化时间为 3 h；磺化条件是：磺化温度为 80℃，磺化时间为 2 h，竹炭发烟硫酸质量比为 1:5。改变反应物的质量，制备竹炭基固体磺酸并进行酸量滴定。第一批制备过程用 2000 g 竹粉炭化，再取其竹炭的 100 g 磺化；第二批制备过程用 2000 g 竹粉炭化，再取其竹炭的 50 g 磺化；第三批制备过程用 2000 g 竹粉炭化，再取其竹炭的 25 g 磺化；第四批制备过程用 1000 g 竹粉炭化，再取其竹炭的

5 g 磺化。如表 2-7 所示:

表 2-7 反应物的质量对竹炭基固体磺酸含酸量的影响
Table 2-7 The effect of mass of reactant the on acid capacity of BCSA

批次	1	2	3	4
磺化时竹炭的用量/g	100	50	25	5
酸含量/mmol/g	1.323	1.502	2.011	2.021

由表 2-7 中数据可以看出, 反应物的质量对竹炭基固体磺酸含酸量有一定的影响, 这是因为竹炭基固体磺酸的制备过程均是在圆底烧瓶中进行的, 使用的是磁力搅拌子搅拌, 反应物的量会影响到搅拌速度和反应物的接触程度; 炭化和磺化反应过程中均有热量放出, 使反应温度很难控制; 且磺化反应不是在密闭系统中进行的, 反应是会有部分发烟硫酸挥发, 反应物越多发烟硫酸挥发就越多。所以竹炭基固体磺酸的含酸量随磺化的竹炭的质量的增加而明显降低, 当磺化的竹炭质量为 25 g 时, 基本达到稳定值。

通过对竹粉炭化条件、竹炭磺化条件的单因素实验可以得出如下结论: (1) 炭化的较优条件是: 浓硫酸的浓度为 80 %, 炭化温度为 80℃, 竹粉硫酸质量比为 1:8, 炭化时间为 3 h; (2) 磺化的较优条件是: 磺化温度为 80℃, 磺化时间为 2 h, 竹炭发烟硫酸质量比为 1:5; (3) 在较优条件下用竹粉制备的竹炭基固体磺酸是酸量为 2.05 mmol/g。

2.3.4 不同材料制备的竹炭基固体磺酸的酸量

原材料不同, 其组成成分、内部结构不同, 由不同原材料制备的竹炭基固体磺酸的酸量也会不同。为了研究不同原材料制备的竹炭基固体磺酸的酸量的规律, 在相同炭化、磺化条件下用不同的原材料制备竹炭基固体磺酸, 并对其酸量进行滴定。炭化的条件是: 浓硫酸的

浓度为 80%，炭化温度为 80℃，竹粉硫酸质量比为 1:8，炭化时间为 3 h；磺化的条件是：磺化温度为 80℃，磺化时间为 2 h，竹炭发烟硫酸质量比为 1:5。

2.3.4.1 不同部位的绿竹制备的竹炭基固体磷酸的酸量

绿竹的部位不同，其组成成分、内部结构不同，纤维素、半纤维素、木质素的含量也不同，由不同部位的绿竹制备的竹炭基固体磷酸的酸量也会不同。为了研究绿竹的不同部位制备的竹炭基固体磷酸的酸量的规律，取生长期为三年的绿竹一根，竹壁分成外、中、内三层：外壁是靠竹青 2.1 mm 范围内的竹壁组织；内壁是紧靠髓腔 2.1 mm 范围内的竹壁组织；中壁是位于外、内壁之间的所有竹壁组织。中壁又分成上、中、下三段，上段是靠竹尖 20 cm 范围内的竹壁组织；下段是紧靠竹基部 20 cm 范围内的竹壁组织；中段是位于上、下段之间的所有竹壁组织。取不同部位的绿竹 10 g 制成直径为 1 mm 的竹颗粒，烘干，制备竹炭基固体磷酸。结果见表 2-8 和表 2-9 所示：

表 2-8 不同部位制备的竹炭基固体磷酸的酸量

Table 2-8 The acid capacity of BCSA made by different part of bamboo

部位	外壁	中壁	内壁
含酸量/mmol/g	1.781	1.969	1.802

由表 2-8 的数据可以看出，用绿竹的外、中、内壁分别制备竹炭基固体磷酸，其中中壁制备的竹炭基固体磷酸的酸量最大，而由外壁和内壁制备的竹炭基固体磷酸的酸量相对有所偏低，这是因为中壁的木质素含量稍大的缘故。

表 2-9 不同部位制备的竹炭基固体磺酸的酸量

部位	上段	中段	下段
含酸量/mmol/g	1.990	1.969	1.546

由表 2-9 的数据可以看出, 用绿竹中壁的上、中、下三段分别制备竹炭基固体磺酸, 其中上段制备的竹炭基固体磺酸的酸量最大, 而由下段制备的竹炭基固体磺酸的酸量相对低了许多, 这是因为竹秆中壁的维管束密度自上而下逐渐降低, 相应制备的竹炭的孔隙量逐渐减少, 比表面积降低, 所制备的竹炭基固体磺酸的酸量也就相应降低。

2.3.4.2 不同生长期制备的竹炭基固体磺酸的酸量

绿竹的生长时间不同, 其组成成分、内部结构会有所改变, 纤维素、半纤维素、木质素的含量也不同, 由不同生长期的绿竹制备的竹炭基固体磺酸的酸量也会不同。为了研究不同生长时间的绿竹制备的竹炭基固体磺酸的酸量的变化规律, 取生长期分别为 1、3、5 年的绿竹各一根, 取它们的中壁中段各 10 g 制成直径为 1 mm 的竹颗粒, 烘干, 制备竹炭基固体磺酸。结果如表 2-10 所示:

表 2-10 不同生长期的绿竹制备的竹炭基固体磺酸的酸量

生长期/年	1	3	5
含酸量/mmol/g	1.768	1.969	1.516

由表 2-10 的数据可以看出, 不同生长期的绿竹制备的竹炭基固体磺酸的酸量不同, 其中由生长期为 3 年的绿竹制备的竹炭基固体磺酸的酸量最大, 由生长期为 5 年的绿竹制备的竹炭基固体磺酸的酸量要小一些。

2.3.4.3 不同原材料制备的竹炭基固体磺酸的酸量

分别取竹笋、竹叶、竹枝制成直径为 1 mm 的竹颗粒，烘干，制备竹炭基固体磺酸。结果如表 2-11 所示：

表 2-11 不同原材料制备的竹炭基固体磺酸的酸量
Table 2-11 The acid capacity of BCSA made by different materials

原料	竹笋	竹叶	竹枝
含酸量/mmol/g	1.440	1.212	1.873

由表 2-11 的数据可以看出，不同原材料制备的竹炭基固体磺酸的酸量不同，其中由竹枝制备的竹炭基固体磺酸的酸量最大，而由竹笋、竹叶制备的固体磺酸的酸量要小了许多。

2.3.5 竹炭基固体磺酸的表征

为了对竹炭基固体磺酸的结构、表面性质和热稳定性进行了解，取以竹粉为原料在较优条件下制备的竹炭基固体磺酸为样品，通过 X-射线衍射、拉曼光谱、红外光谱、热重分析等手段样品进行了表征。

2.3.5.1 竹炭基固体磺酸的 X-射线衍射图

图 2-8 是竹炭、竹炭基固体磺酸的 XRD 图，其中 a 为竹炭的 XRD 图，b 为竹炭基固体磺酸的 XRD 图，c 为竹粉的 XRD 图。由图 3.8 可以明显看出竹粉 (c) XRD 峰的 2θ 角分别为 15.7° 、 22.3° 、 34.5° ，对应于 101、002 和 040 晶面的衍射峰，与纤维素 I 型晶体衍射峰一致^[34]，a 和 b 在 $2\theta=10-30^\circ$ 有一明显的宽峰与热解竹炭的 XRD 图中的峰^[35-36]相似，可以看出竹炭和竹炭基固体磺酸的石墨化结晶过程进行得很不完全，且与 a 峰相比，b 峰较为尖而窄，说明通过磺化后的竹

炭基固体磺酸的石墨化程度要比之前的竹炭高一些。在 $2\theta=35-45^\circ$ 处二者均有一微弱的特征峰。这些特征均与无定形碳结构相类似，由此可以认为竹炭与竹炭基固体磺酸的石墨化程度很低，主要由无定形碳和少量石墨微晶组成。

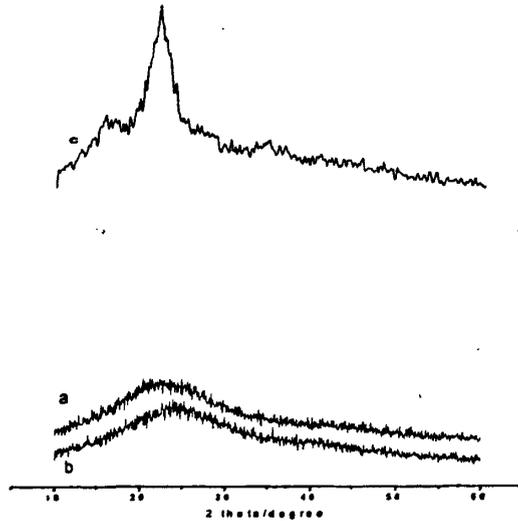


图 2-8 竹炭(a)、竹炭基固体磺酸(b)和竹粉(c)的 XRD 图

Fig.2-8 XRD patterns of CB (a), BCSA (b).and bamboo (c).

2.3.5.2 竹炭基固体磺酸的拉曼光谱分析

图 2-9 是竹炭和竹炭基固体磺酸的拉曼光谱图，其中 (a) 为竹炭的拉曼光谱图，(b) 为竹炭基固体磺酸的拉曼光谱图。由图中可以看出竹炭和竹炭基固体磺酸的拉曼光谱图极为相似，在 $\nu_1=1597\text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu_2=1363\text{ cm}^{-1}$ 处有两个尖峰，在 2950 cm^{-1} 处有明显的宽峰，它与人造石墨粉的拉曼光谱极为相似^[37]，这一现象进一步证明了竹炭和竹炭基固体磺酸的六元炭环结构。

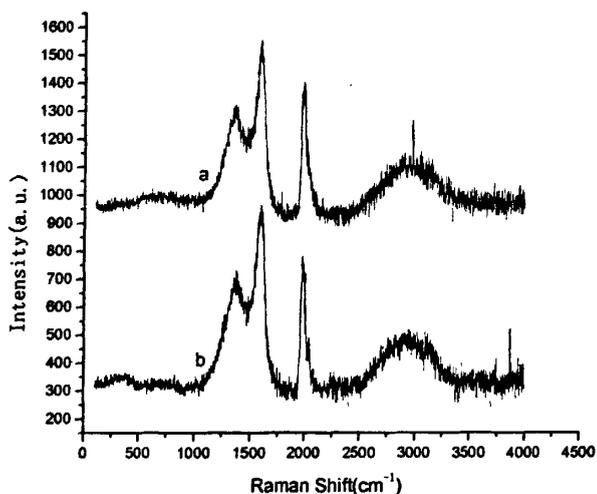


图 2-9 竹炭(a)和竹炭基固体磺酸(b)的拉曼光谱图

Fig.2-9 Raman spectrum of CB(a) and BCSA-3 (b)

2.3.5.3 竹炭基固体磺酸的红外光谱分析

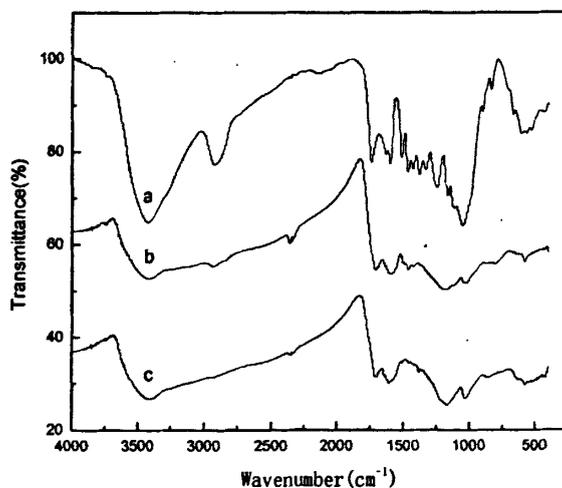


图 2-10 竹粉(a)、竹炭(b)、竹炭基固体磺酸(c)的红外谱图

Fig.2-10 FT-IR spectra of bamboo (a), CB (b), and BCSA (c)

图 2-10 为竹粉、竹炭和竹炭基固体磺酸的红外谱图，其中 a 为竹

粉红外谱图, b 为竹炭红外谱图, c 为竹炭基固体磺酸红外谱图。由图 2-10 可以看出竹粉与竹炭的红外谱图有着很大的差异, 有许多的峰炭化后减弱或消失, 说明竹粉炭化后其化学结构发生了改变。代表 ν (O-H) 的 3434 cm^{-1} 峰和代表 ν (C-H) 的 2915 cm^{-1} 峰^[38-41]的减弱表示炭化过程中有大量脱水, 代表纤维素与半纤维素的 $1160\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ 之间群峰的减弱与消失表示纤维素与半纤维素的结构完全破坏了, 代表木质素结构的 $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ 之间的群峰减弱表示在炭化过程中木质素结构有所破坏, 但是代表芳环上 1,4-和 1,2,4-位取代的 1510 cm^{-1} ^[40]处峰、代表芳环上 ν (C=O) 的 1708 cm^{-1} 处峰和代表芳环上 ν (C=C) 的 1602 cm^{-1} ^[42]处峰的存在表示木质素的网状结构并没有被完全破坏, 可见竹粉的炭化是不完全的。在竹炭的红外图上还有代表 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团 ν (S=O) 的 1190 cm^{-1} 和 1035 cm^{-1} ^[43] 峰出现, 说明竹粉被浓硫酸炭化的同时还有部分被磺化。比较竹炭与竹炭基固体磺酸的红外图发现基本相似, 说明它们的基本结构相同。与竹炭的红外谱图相比, 竹炭基固体磺酸的谱图在代表苯环上 C-H 键振动的 870 cm^{-1} 和 810 cm^{-1} ^[43] 处峰几乎消失了, 而代表 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团 ν (S=O) 的 1190 cm^{-1} 和 1035 cm^{-1} ^[43] 处峰明显增强说明通过磺化反应 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团取代了苯环上的芳氢原子。

2.3.5.4 竹炭基固体磺酸的热分析

图 2-11 是竹粉的热重分析图, 由图可以看出竹粉的热解经历了三个过程, 首先是脱水, 然后是半纤维素的热解, 最后是纤维素和木质素的热解。

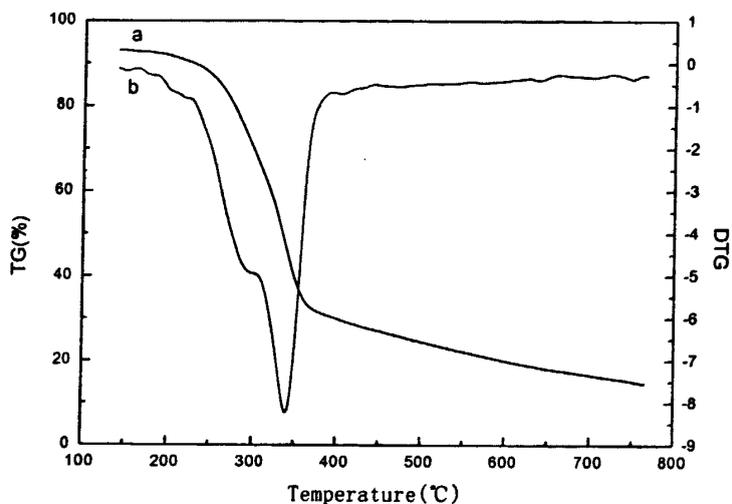


图 2-11 竹粉的 TG(a)和 DTG(b)图

Fig.2-11 TG(a) and DTG(b) profiles of bamboo

由图 2-11 可知，半纤维素的热解温度在 210 至 300℃ 范围内，失重主要集中在 230℃ 左右，而纤维素和木质素的热解温度大约在 300 至 380℃，失重主要集中在 340℃ 左右。

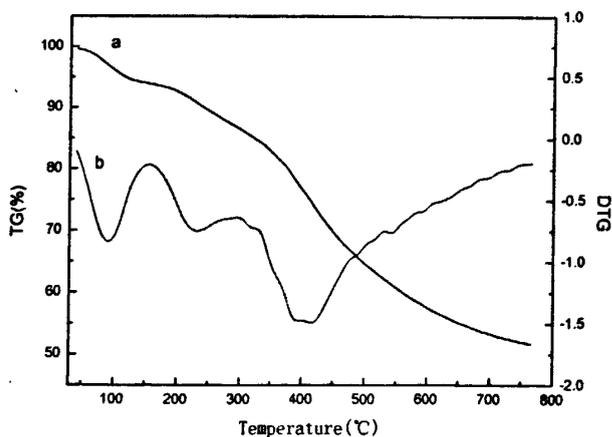


图 2-12 竹炭的 TG(a)和 DTG(b)图

Fig.2-12 TG(a) and DTG (b) profiles of CB

图 2-12 是竹炭的 TG 和 DTG 图，由图可以看出，竹炭的失重过程比竹粉要平缓一些，竹粉在 360℃ 以前就失去了重量的近 75%，而竹炭在 360℃ 以前仅失去了重量的近 15%。在 91℃、225℃ 和 384-421℃ 处竹炭有三个较明显的失水峰，在 91℃ 处的峰明显可认为是失水峰，在 384-421℃ 处的宽峰应是碳环框架上官能团的失去峰。根据文献资料^[44]和竹炭基固体磺酸的热重图判断，225℃ 处的峰应是 -SO₃H 的脱离峰，进一步说明了在有浓硫酸参与的炭化过程中也在磺化反应的存在。

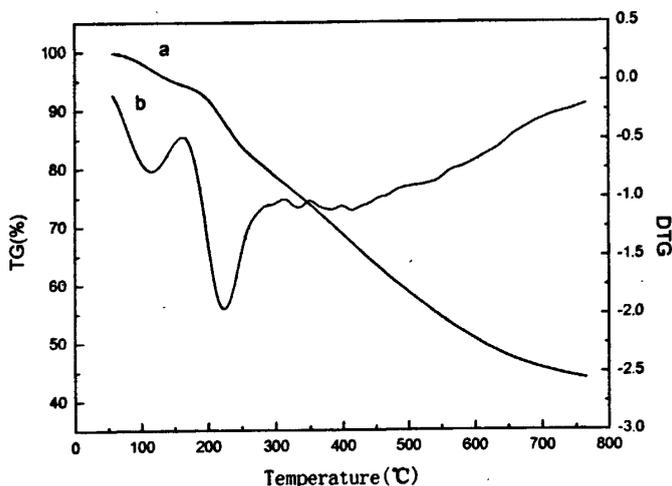


图 2-13 竹炭基固体磺酸的 TG(a)和 DTG(b)图
Fig.2-13 TG(a) and DTG(b) profiles of BCSA

图 2-13 是竹炭基固体磺酸的 TG 和 DTG 图，由图可见，竹炭基固体磺酸在 114℃ 和 225℃ 处在两个明显的失重峰，在 150℃ 以前的失重均可认为是脱水，根据文献资料^[44]，在 225℃ 处的失重峰应表示是 -SO₃H 基团的脱离。-SO₃H 基团的失去峰从 160℃ 到 302℃，对应失去的质量百分数为 16.13%，将其转化成 -SO₃H 的含量：

$$-\text{SO}_3\text{H} \text{ 的含量}(\text{mmol g}^{-1}) = \text{质量百分数} \div \text{摩尔质量} \times 1000$$

根据竹炭基固体磺酸的 TG 和 DTG 图中数据算出的 $-\text{SO}_3\text{H}$ 的含量为 1.99 mmol g^{-1} ，与酸量滴定结果 (2.05 mmol g^{-1}) 相差不远，进一步证实了推断的合理性。

2.4 本章小结

本章考查了催化剂制备的炭化条件、磺化条件对催化剂酸量的影响，对几种用不同原料制成的催化剂酸量进行了比较，并对较优条件下制备的催化剂进行了 XRD、红外、拉曼、热重，得出以下结论：

(1) 竹粉炭化的较优条件是：硫酸的浓度为 80 %，炭化温度为 80°C ，竹粉硫酸质量比为 1:8，炭化时间为 3 h。

(2) 竹炭磺化的较优条件是：磺化温度为 80°C ，磺化时间为 2 h，竹炭发烟硫酸质量比为 1:5。

(3) 以生长期为三年的绿竹的中壁上部制成的竹颗粒为原料制备的催化剂比绿竹其它部位制备的含酸量高。

(4) 以竹粉为原料，在较优条件下炭化、磺化制备的催化剂含酸量为 2.05 mmol/g 。

(5) 从催化剂表征结果我们可以推断出竹粉在炭化过程中被部分炭化，纤维素与半纤维素的结构被完全破坏，而木质素的网状结构被部分保留，芳环相互联结成层，构成了含少量石墨微晶的无定形碳；在磺化过程中磺酸基团取代芳环上的氢原子，构成了固体磺酸。

第三章 竹炭基固体磺酸催化乙酸酯化反应

3.1 引言

随着催化科学的发展和环境意识的增强,采用固体酸催化剂催化反应的工艺已成为目前工作的研究热点。该工艺首先在石油炼制和石油化工领域开发成功,后被引入精细合成领域,并从 20 世纪九十年代以来取得较大进展^[45-48]。固体酸催化剂取代液体酸催化反应不仅工艺简单,制备方便,并且反应结束后只需过滤催化剂就可与产物分离,回收后可重复使用,不腐蚀设备,无三废污染。

酯是一种重要的有机合成试剂和化工中间体,即可作溶剂、香料、增塑剂,也可作树脂、涂料、表面活性剂,还可用于医药、化妆品行业^[49-51]。乙酸酯是一类重要的酯,其合成的方法很多^[52]。传统的方法是用浓硫酸为催化剂,使乙酸和醇类直接酯化,但浓硫酸易使有机物碳化、氧化,使副反应增多,酯化产物色泽深,产率受到影响,而且硫酸腐蚀设备,大量废酸后处理复杂。近年来,不少研究者采用了不同的催化剂如无机盐^[53-54]、超强酸^[55]、杂多酸^[56]及磺化聚苯乙烯树脂^[57-58]等来催化羧酸和醇类的直接酯化,从使用效果来看,各有特点。采用固体酸取代浓硫酸催化合成酯不仅催化活性强,选择性好,酯收率高,而且不腐蚀设备,无三废污染。本课题研究利用以可再生的竹子为原料制备的竹炭基固体磺酸催化乙酸酯的合成,把这类天然生物质材料改性制成的固体磺酸催化酯的合成目前文献资料中还没

有详细报道。

3.2 实验内容

3.2.1 催化剂的预处理

取适量制备的竹炭基固体磺酸在 100°C 的烘箱中干燥 12 h，备用。

3.2.2 酯化反应

在两口烧瓶中分别加入乙酸、醇和催化剂竹炭基固体磺酸，装上回流管，搅拌加热，回流温度下反应，定时从反应瓶中取样，静置分层，取有机层进行气相色谱分析。用面积归一法计算酯的收率。

3.2.3 催化剂的活性稳定性考查

按上述催化剂的催化活性评价方法进行了反应后，将反应物体系过滤，滤出的固体催化剂用丙酮洗净后再在 100°C 的烘箱中烘 12 h，再重新测试催化剂的催化活性，每次测试过程都保持相同的反应条件。如此循环地使用同一催化剂进行多次催化反应，以考查催化剂催化活性的稳定性。

3.3 实验结果与讨论

3.3.1 时间对竹炭基固体磺酸催化乙酸乙酯合成的影响

用 0.050 mol 乙醇和 0.150 mol 乙酸反应，回流温度，催化剂竹炭基固体磺酸用量为 50 mg，不同的反应时间对酯的收率的影响见图 3-1。

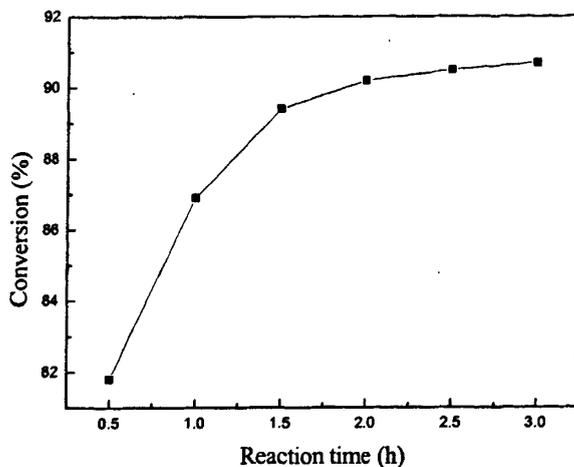


图 3-1 反应时间对反应的影响
Fig.3-1 The effect of the reaction time

由图 3-1 可知，酯的收率随着时间的增加而增加，当反应时间增加到 1.5 h 后，酯的收率随时间增加而增加的趋势减少，说明反应时间 1.5 h 为最佳。

3.3.2 催化剂的用量对竹炭基固体磷酸催化乙酸乙酯合成的影响

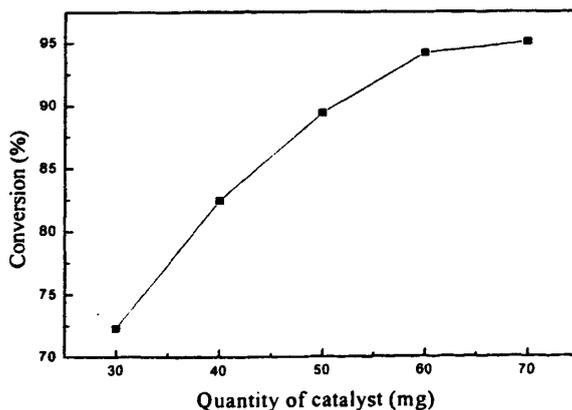


图 3-2 催化剂的用量对反应的影响
Fig.3-2 The effect of the quantity of catalyst

用 0.05 mol 乙醇和 0.15 mol 乙酸反应,回流温度,反应时间 1.5h,改变催化剂用量对酯的收率的影响见图 3-2。

由图 3-2 可知,酯的收率随着催化剂用量的增加而增加,当催化剂用量增加到 60 mg 后,酯的收率随时间增加而增加的趋势减少,从节约的角度考虑,催化剂最佳用量为 60 mg,为反应物总料量的 0.53%。

3.3.3 醇酸物质的量之比对竹炭基固体磺酸催化乙酸乙酯合成的影响

用乙醇和乙酸反应,回流温度,反应时间 1.5 h,催化剂用量为 60 mg,改变醇酸物质的量之比对酯的收率的影响见图 3-3。

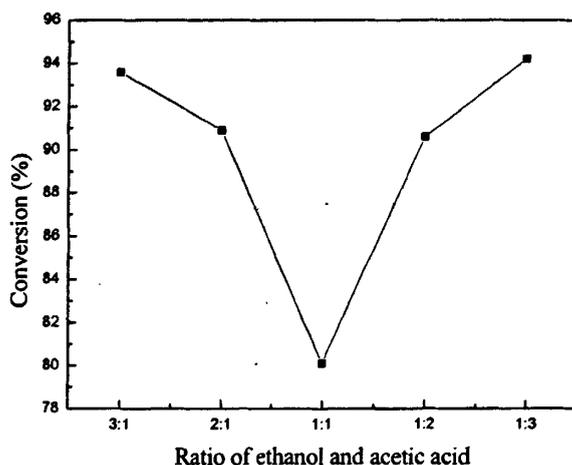


图 3-3 醇酸比对反应的影响

Fig3-3 The effect of the ratio of ethanol and acetic acid

由图 3-3 可知,当醇酸物质的量之比分别为 3:1 和 1:3 时,酯收率分别高达 94.2 %和 93.6 %,说明竹炭基固体磺酸对乙酸乙酯的合成具有较好的催化效果。

3.3.4 几种不同酸催化剂在相同条件下催化乙酸乙酯合成的比较

用几种不同的酸催化剂同酸量的情况下催化乙酸乙酯合成的反应，结果见表 3-1。

表 3-1 几种不同酸催化剂催化活性的比较
Table 3-1 The catalytic activity comparison of different catalysts

催化剂	酯收率/%
竹炭基固体磺酸	93.63
磺酸树脂	49.65
硫酸	95.52
无	23.36

反应条件：乙酸为 0.15mol，醇为 0.05mol，反应时间为 1.5h。

由表 3-1 中数据可知，竹炭基固体磺酸催化该酯化反应的效果远胜于磺酸树脂，可与硫酸媲美。尽管竹炭基固体磺酸的酸量不及磺酸树脂，但它在催化酯的合成反应中表现出良好的催化活性。也说明了竹炭基固体磺酸不仅具有良好的催化性能，还有好的水热稳定性。

3.3.5 竹炭基固体磺酸催化乙酸酯类的合成

竹炭基固体磺酸催化乙酸与几种不同醇的酯化反应，考察其在不同酯化反应中的催化性能，其结果见表 3-2 所示：

根据表 3-2 的结果可知，竹炭基固体磺酸在催化乙酸与几种不同醇的酯化反应中均表现出良好的催化活性，且随着时间的加长酯的收率有所增加。其中乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸正丁酯、乙酸苯乙酯在反应 2 h 后产率均超过 90%。从表 3-2 的结果还可以看出正丙醇与乙酸反应酯收率比异丙醇明显高了很多，这是由于异丙醇的空间位阻比正丙醇大的缘故。

表 3-2 竹炭基固体磺酸催化合成乙酸酯类的比较

Table 3-2 The catalytic activity comparison of the bamboo char sulfonic acid on synthesis of acetic ester

R	收率/%	
	1 h	2 h
CH ₃	94.97	96.96
C ₂ H ₅	87.05	90.24
n-C ₃ H ₇	89.71	93.04
i-C ₃ H ₇	51.95	66.13
n-C ₄ H ₉	91.76	92.91
cyclohexyl	58.54	75.14
phenylethyl	89.34	91.05

反应条件: 乙酸为 0.15 mol, 醇为 0.05 mol, 催化剂量为 60 mg 反应时间为 2 h.

3.3.6 竹炭基固体磺酸催化乙酸乙酯合成的重复性实验

竹炭基固体磺酸是一种颗粒状的黑色固体, 在有机溶剂和水溶液中不溶。当反应搅拌时, 它悬浮在溶液中与反应物充分接触, 催化反应进行; 当反应结束停止搅拌时, 它沉积于瓶底, 极易与反应产物分离。重复使用时, 将催化剂用丙酮洗涤干净, 在 100℃烘箱中烘干 12h, 即可重复催化反应。用竹炭基固体磺酸催化乙酸乙酯的合成, 结果见表 3-3。从表中我们可以看出, 该催化剂重复利用效果良好, 在重复五次后酯的收率仍然大于 80%。

表 3-3 竹炭基固体磺酸的重复性实验

Table 3-3 The recycle of the bamboo char sulfonic acid

次数	1	2	3	4	5
收率/%	93.63	89.24	88.36	85.38	82.19

反应条件: 乙酸为 0.15 mol, 醇为 0.05 mol, 催化剂量为 60 mg, 反应时间为 1.5 h.

3.4 本章小结

本章以实验制得的竹炭基固体磺酸为催化剂催化了乙酸与醇类

的酯化反应，并考查了不同反应条件对酯的收率的影响，得出了以下主要结论：

(1) 用竹炭基固体磺酸催化乙酸乙酯的合成，乙酸为 0.15 mol，乙醇为 0.05 mol，催化剂用量 0.060 g，为反应物总料量的 0.53%，回流温度反应 1.5 h，乙酸乙酯的收率高达 93.63%。

(2) 竹炭基固体磺酸在催化乙酸与几种不同醇的酯化反应中均表现出了良好的催化活性。

(3) 竹炭基固体磺酸在催化酯化反应中具有良好的重复使用性。

第四章 竹炭基固体磺酸催化 α -蒎烯水合反应

4.1 引言

松脂是一种重要的可再生资源,其中松节油(主要成分为 α -蒎烯)的含量约占 20 %。 α -松油醇是以 α -蒎烯为原料在酸催化下水合反应的主要产物,它广泛应用于香精香料、化妆品、杀菌剂、清洁剂以及浮选矿物的起泡剂等方面。目前工业上松油醇的制备是以硫酸为催化剂,该工艺设备腐蚀较重、生产成本较高。一些研究者用沸石^[59-64]、分子筛^[65-67]、离子交换树脂^[68-69]、层状固体酸^[70-71]以及固体超强酸^[72]等代替硫酸。采用固体酸取代硫酸催化 α -蒎烯水合不仅催化活性强,选择性好, α -松油醇收率高,而且不腐蚀设备,无三废污染。由于化石类能源与化工原料资源的不断开采,人们加大了对生物资源的应用研究。本课题研究以可再生的竹子为原料制备的竹炭基固体磺酸催化 α -蒎烯水合,把这种天然生物质材料改性制成固体磺酸催化 α -蒎烯水合目前文献资料中还没有详细报道。

4.2 实验内容

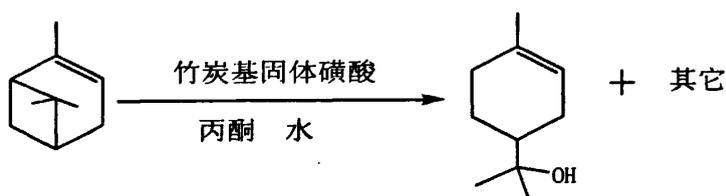
4.2.1 催化剂的预处理

取适量制备的竹炭基固体磺酸于 100℃ 的烘箱中干燥 12 h, 备用。

4.2.2 水合反应

在两口烧瓶中分别加入 α -蒎烯、去离子水,用丙酮作溶剂,用竹炭基固体磺酸作催化剂,装上回流管,搅拌加热,计时反应,定时从

反应瓶中取样，离心分离，清液用饱和碳酸钠溶液中和至中性，静置分层，取有机层进行气相色谱分析。水合反应后的产物在 Agilent6890 气相色谱上进行，采用 OV-225 石英毛细管柱，FID 检测器，以氮气为载气。分析条件为：柱温从 353 K（保留 3 min）上升到 433 K（保留 1 min），升温速率为 20 k/min，进样器温度为 473 K，检测器温度为 473 K，柱前压为 0.1 Mpa，采用内标法定量。反应式如下：



按下式计算出 α -蒎烯的转化率 X_p (%),各产物的选择性 S_p (%)及加成反应的总选择性 S_A (%)。

$$X_p (\%) = \frac{\text{已反应的}\alpha\text{-蒎烯的量}}{\text{投料}\alpha\text{-蒎烯的量}} \times 100$$

$$S_p (\%) = \frac{\text{反应液中某产物的量}}{\text{已反应的}\alpha\text{-蒎烯的量}} \times 100$$

$$S_A (\%) = \frac{\text{反应液中加成产物总量}}{\text{已反应的}\alpha\text{-蒎烯的量}} \times 100$$

4.3 实验结果与讨论

4.3.1 时间对竹炭基固体磺酸催化 α -蒎烯水合的影响

由表 4-1 可见，随着反应时间的加长， α -蒎烯的转化率随之增加而 α -松油醇的选择性有些许降低。但当反应时间达到 12 h 后，再延长反应时间， α -蒎烯的转化率增加不大而 α -松油醇的选择性有所降低。这是因为 α -蒎烯水合反应的同时还有加成产物脱水成单萜烯的反应在进行，随着时间的加长，尽管 α -蒎烯的转化率提高了，但是加成

表 4-1 反应时间对水合反应的影响
Table 4-1 Influence of reaction time on hydration of α -pinene over biomass char sulfonic acid (BCSA)

时间/h	2	4	6	8	10	12	16
α -蒎烯	83.14	62.70	46.77	33.47	24.01	9.90	2.87
蒎烯	3.68	6.55	9.07	10.64	13.43	14.93	14.99
β -蒎烯	0.54	0.16	0.06	-	-	-	-
含 α -松油烯	0.17	0.34	0.50	0.63	0.89	1.16	1.64
苧烯	2.65	5.62	7.96	10.13	12.24	14.30	15.33
量 1,8-桉叶素	0.19	0.37	0.50	0.61	0.80	1.01	1.23
对伞花烃	0.16	0.35	0.49	0.62	0.63	0.77	0.76
γ -松油烯	2.04	4.49	6.26	7.76	9.55	11.61	13.04
% 异松油烯	0.08	1.73	2.51	3.30	3.72	4.67	5.14
萜醇	0.09	0.26	0.44	0.66	0.89	1.36	2.02
异龙脑	0.62	1.54	2.27	2.93	3.23	4.04	4.53
龙脑	6.08	15.58	22.95	28.34	30.06	35.49	36.37
α -松油醇	0.02	0.05	0.06	0.07	0.06	0.05	0.04
γ -松油醇	-	-	0.28	0.37	0.8	0.76	1.61
未知醇	12.74	34.19	50.91	64.87	74.80	89.61	96.99
α -蒎烯转化率 X%	50.08	47.82	47.31	45.85	42.18	41.57	39.36
α -松油醇选择性 S%	56.59	58.65	58.65	57.60	54.30	54.25	53.75
总醇选择性 S%							

反应条件: 催化剂 1 g, α -蒎烯 4 ml, 水 1.8 g, 丙酮 10 ml, 温度 60°C.

产物又在进一步脱水成单萜烯, 使得 α -松油醇的选择性降低了。因此反应时间 12h 较好。

4.3.2 反应物配比对竹炭基固体磺酸催化 α -蒎烯水合的影响

从表 4-2 可以看出, 反应物配比不同, 对 α -蒎烯水合反应有一定程度的影响, 当 α -蒎烯与水的摩尔比从 1:2 到 1:5 时, 这种影响不很明显; 但当 α -蒎烯与水的摩尔比为 1:6 时, α -蒎烯转化率和 α -松油醇的选择性均明显降低。综合考虑 α -蒎烯的转化率和 α -松油醇的选择性, 选用 α -蒎烯与水的摩尔比为 1:4 较为适宜。

表4-2 反应物配比对水合反应的影响

Table 4-2 Influence of reactant ratio on hydration of α -pinene over biomass char sulfonic acid (BCSA)

$n_{\alpha\text{-蒎烯}}:n_{\text{水}}$	1:2	1:3	1:4	1:5	1:6	
含 量 %	α -蒎烯	15.03	11.96	9.90	14.01	19.68
	蒎烯	12.58	13.22	14.93	12.76	14.09
	β -蒎烯	-	-	-	-	-
	α -松油烯	1.02	1.07	1.16	1.03	1.13
	苧烯	12.65	13.03	14.30	12.99	13.13
	1,8-桉叶素对伞 花烃	0.68	0.87	1.01	0.71	0.92
	γ -松油烯	0.63	0.65	0.77	0.62	0.69
	异松油烯	10.27	10.51	11.61	10.01	10.05
	葑醇	4.81	4.73	4.67	4.77	4.85
	异龙脑	1.47	1.21	1.36	1.34	1.42
	龙脑	3.95	4.01	4.04	3.98	4.16
	α -松油醇	31.71	33.93	35.49	32.51	22.93
	γ -松油醇	0.08	0.07	0.05	0.08	0.07
	未知醇	0.80	0.57	0.76	0.56	0.87
α -蒎烯转化率 X%	84.23	87.45	89.61	85.31	79.35	
α -松油醇选择性 S%	39.52	40.72	41.57	40.01	30.33	
总醇选择性 S%	53.36	53.43	54.25	53.21	45.37	

反应条件：催化剂 1 g， α -蒎烯 4 mL，丙酮 10 mL，温度 60℃，时间 12 h。

4.3.3 温度对竹炭基固体磺酸催化 α -蒎烯水合的影响

α -蒎烯水合反应是放热反应，升高温度不利于正反应的进行。但从表4-3中的数据看，随着温度的升高 α -蒎烯转化率明显升高而 α -松油醇选择性稍有降低，这是由于该反应的活化能较大，低温不利于反应分子的活化，而反应分子又必须在活化的状态下才能进行有效碰撞，因此温度太低时 α -蒎烯转化率极低。综合考虑 α -蒎烯转化率与 α -松油醇选择性，60℃为适宜温度。

表 4-3 反应温度对水合反应的影响
Table 4-3 Influence of reaction temperature on hydration of α -pinene over biomass char sulfonic acid (BCSA)

温度/°C		50	55	60
含 量 %	α -蒎烯	41.15	30.17	9.90
	莰烯	8.27	9.64	14.93
	β -蒎烯	0.06	-	-
	α -松油烯	0.50	0.63	1.16
	苧烯	7.26	9.13	14.30
	1,8-桉叶素对伞花烃	0.50	0.61	1.01
	γ -松油烯	0.49	0.62	0.77
	异松油烯	5.76	7.76	11.61
	葑醇	2.51	3.23	4.67
	异龙脑	0.97	1.11	1.36
龙脑	2.25	3.01	4.04	
α -松油醇	25.34	28.98	35.49	
γ -松油醇	0.06	0.07	0.05	
未知醇	0.21	0.37	0.76	
α -蒎烯转化率 X%	56.81	68.34	89.61	
α -松油醇选择性 S%	46.82	44.52	41.57	
总醇选择性 S%	58.03	56.45	54.25	

反应条件: 催化剂 1 g, α -蒎烯 4 ml, 水 1.8 g, 丙酮 10 ml, 时间 12 h.

4.3.4 不同溶剂量对竹炭基固体磺酸催化 α -蒎烯水合的影响

从表 4-4 中的数据可以看出 $V_{\alpha\text{-蒎烯}}:V_{\text{丙酮}}$ 以 2:5 为最佳, 当丙酮用量减少时, α -蒎烯、水与催化剂的浓度增加, 增加了分子碰撞机率, 有利于 α -蒎烯水合, 也有利于 α -蒎烯的异构化反应和加成产物脱水成其它单萜烯的反应, 因此提高了 α -蒎烯转化率和降低了 α -松油醇选择性。当丙酮用量增加时, α -蒎烯、水与催化剂的浓度降低, 减少了分子碰撞机率, 不利于 α -蒎烯水合, 也不利于加成产物脱水成其它单萜烯的反应, 因此降低了 α -蒎烯转化率和提高了 α -松油醇选择性。

表 4-4 溶剂量对水合反应的影响
Table 4-4 Influence of amount of solvent on hydration of α -pinene over biomass char sulfonic acid (BCSA)

$V_{\alpha\text{-蒎烯}}:V_{\text{内酮}}$		1 : 2	2 : 5	1 : 3
含 量 %	α -蒎烯	10.12	9.90	34.03
	蒎烯	16.22	14.93	9.36
	β -蒎烯	0.06	-	0.06
	α -松油烯	1.27	1.16	0.50
	苧烯	15.56	14.30	8.26
	1,8-桉叶素对伞花烃	1.38	1.01	0.51
	γ -松油烯	0.92	0.77	0.49
	异松油烯	12.67	11.61	6.36
	葑醇	4.59	4.67	3.42
	异龙脑	1.21	1.36	0.96
	龙脑	4.43	4.04	3.07
	α -松油醇	25.99	35.49	27.91
	γ -松油醇	0.04	0.05	0.03
	未知醇	0.89	0.76	0.46
	α -蒎烯转化率 X%	89.38	89.61	64.28
	α -松油醇选择性 S%	30.52	41.57	45.56
	总醇选择性 S%	43.63	54.25	58.39

反应条件: 催化剂 1 g, α -蒎烯 4 ml, 水 1.8 g, 温度 60℃, 时间 12 h.

4.3.5 不同催化剂催化活性的比较

为了考查竹炭基固体磺酸催化蒎烯水合的活性,用几种不同的酸催化剂在同酸量的情况下催化蒎烯水合,其它反应条件完全相同。从表 4.7 的数据可以看出,硫酸、氨基磺酸、磷钼酸催化蒎烯水合时,尽管 α -松油醇选择性很高,但蒎烯的转化率很低,都低于 10 %。苯磺酸、磷钨酸催化蒎烯水合时,尽管蒎烯的转化率有所增加,但还是不太理想。相对而言,磺酸树脂催化蒎烯水合,有着较高的转化率,但 α -松油醇选择性却低了不少。与它们相比,竹炭基固体磺酸催化蒎烯水合,有着非常高的转化率, α -松油醇选择性与磺酸树脂催化蒎烯水合相近,但转化率前者是后者的两倍。可见竹炭基固体磺酸催化蒎

烯水合具有良好的催化效果。

表 4-5 不同催化剂催化水合反应的活性比较

Table 4-5 The catalytic activity comparison of different catalyst on hydration of α -pinene

催化剂	α -蒎烯转化率 X %	α -松油醇选择性 S %	加成物总选择性 S %
竹炭基固体磷酸	89.61	41.57	54.25
磷酸树脂	42.44	42.11	53.26
苯磷酸	26.29	49.90	67.05
氨基磷酸	6.27	70.18	80.59
磷钨酸	19.14	72.86	82.73
磷钼酸	9.49	47.90	63.41

反应条件: 催化剂同酸量, α -蒎烯 4 ml, 水 1.8 g, 温度 60℃, 时间 12 h.

4.4 本章小结

本章以实验制得的竹炭基固体磷酸为催化剂催化蒎烯水合反应, 并考查了各反应条件对 α -蒎烯转化率和 α -松油醇的选择性的影响, 得出了以下主要结论:

(1) 竹炭基磷酸能有效地催化 α -蒎烯直接水合, 得到以 α -松油醇为主的水合产物, 以蒎烯、蒎烯等为主的异构化产物。

(2) 竹炭基固体磷酸为催化剂, 丙酮为溶剂, 反应物配比 α -蒎烯与水的摩尔比为 1:4, 于 60℃ 条件下反应 12 h, α -蒎烯转化率可达 89.61%, α -松油醇的选择性为 41.57%。

第五章 结论与展望

5.1 结论

本论文研究利用可再生的竹子通过用浓硫酸炭化、用发烟硫酸磺化制备固体磺酸催化剂,考查了催化剂制备的炭化条件、磺化条件对催化剂酸量的影响,采用了 XRD、红外、拉曼、热重分析等现代表征手段对较优条件下制备的催化剂进行结构研究,并用该催化剂催化了乙酸酯化反应和蒎烯水合反应以研究其催化性能,得出以下结论:

(1) 竹粉炭化的较优条件是:硫酸的浓度为 80 %,炭化温度为 80℃,竹粉硫酸质量比为 1: 8,炭化时间为 3 h;竹炭磺化的较优条件是:磺化温度为 80℃,磺化时间为 2 h,竹炭发烟硫酸质量比为 1: 5。以竹粉为原料,在较优条件下炭化、磺化制备的催化剂含酸量为 2.05 mmol.g⁻¹。

(2) 从催化剂表征结果我们可以推断出竹粉在炭化过程中纤维素与半纤维素的结构被完全破坏,而木质素的网状结构被部分保留,芳环相互联结成层,构成了含少量石墨微晶的无定形碳;在磺化过程中磺酸基团取代芳环上的氢原子,构成了固体磺酸。

(3) 用竹炭基固体磺酸(含酸量为 2.05 mmol.g⁻¹)催化乙酸乙酯的合成,乙酸为 0.150 mol,乙醇为 0.050 mol,催化剂用量 0.060 g,为反应物总料量的 0.53 %,回流温度反应 1.5 h,乙酸乙酯的收率高达 93.63 %

(4) 竹炭基固体磺酸为催化剂，丙酮为溶剂，反应物配比 α -蒎烯与水的摩尔比为 1:4，于 60℃ 条件下反应 12 h， α -蒎烯转化率可达 89.61%， α -松油醇的选择性为 41.57%。

5.2 展望

本论文研究利用可再生的竹子通过用浓硫酸炭化、用发烟硫酸磺化制备固体磺酸催化剂，采用了 XRD、红外、拉曼、热重分析等现代表征手段对催化剂进行结构研究，推断了竹粉在炭化、磺化过程中的反应机理，但反应机理还有待进一步研究论证。

为研究催化剂的催化活性，用其催化了乙酸酯化反应和蒎烯水合反应，在蒎烯水合反应中， α -蒎烯得到了非常高的转化率，但 α -松油醇的选择性不是很好，有待进一步提高。

本文由于时间关系只对影响催化剂酸量的炭化、磺化条件进行了初步摸索。相信随着对催化剂制备反应更系统、更全面、更深入的研究，能够彻底揭示催化剂制备的反应机理，以改良现有催化剂和寻找性能更加优越的催化剂，从而为以后的实际应用奠定坚实的实验基础。

参考文献

- [1] 华锡奇, 李琴. 竹炭的烧制和用途开发[J]. 竹子研究刊, 2001, 20 (4): 35
- [2] 张文标, 叶良明, 张宏等. 竹炭的生产和应用[J]. 竹子研究汇刊, 2001, 20 (2): 49
- [3] 黄彪, 高尚愚. 竹炭、竹醋液生产技术与应用研究综述[J]. 福建林学院, 2003, 23 (1): 93
- [4] 王高伟, 胡光洲等. 竹炭性能的研究进展[J]. 竹子研究汇刊, 2006, 25 (4): 9-13
- [5] Kyotani T. Control of pore structure in carbon [J]. Carbon, 2000, 38 (2): 69-86
- [6] 张齐生. 中国竹类资源的有效利用及展望, 2001年国际竹炭竹醋液学术研讨会论文集[D]. 2001
- [7] 邱玉桂, 林鹿, 郑志彤. 茶秆竹茎秆表皮层的 SEM 2EDAX研究 [J]. 中国造纸学报, 2002, 17 (1): 1-5
- [8] 杨世杰. 植物生理学[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 21
- [9] 张东升等. 竹炭微观构造形貌表征[J]. 竹子研究汇刊, 2006, 25 (4): 1-8
- [10] 侯伦灯等. 竹炭微晶结构的X射线衍射分析[J]. 福建林学院学报 2005, 25 (3): 211-214

- [11] 叶良民等. 竹炭的烧制工艺与理化性能初探[J]. 竹子研究汇刊, 2001, 20 (3): 44-48
- [12] 王高伟等. 竹炭性能的研究进展[J]. 竹子研究汇刊, 2006, 25 (4): 9-12
- [13] 张齐生. 重视竹材化学利用, 开发竹炭应用技术[J]. 竹子研究汇刊, 2001, 20 (3): 34-35
- [14] 杨磊, 赖寿莲, 陈清松等. 竹炭及其改性材料对苯酚吸附性能的研究[J]. 福建化工, 2004, (4): 15-17
- [15] 杨磊, 赖寿莲, 陈清松等. 竹炭对甲醛的吸附性能研究[J]. 林产化学与工业, 2005, 25 (1): 77-80
- [16] 徐方刚, 石利利. 竹炭对 2, 4-二氯苯酚的吸附特性及影响因素研究[J]. 农村生态环境, 2002, 18 (1): 35-37
- [17] 张启伟, 王桂仙. 竹炭对饮用水中氟离子的吸附条件的研究[J]. 广东微量元素科学, 2005, 12 (3): 63-66
- [18] 张启伟, 王桂仙. 竹炭对溶液中铅离子的吸附行为的研究[J]. 丽水学院院报, 2005, 27 (5): 60-63
- [19] 张东升, 王戈, 张新萍. 竹炭利用综合评述[J]. 世界竹藤通讯, 2004, 2 (1): 1-3
- [20] 江泽慧, 张东升, 费本华等. 炭化温度对竹炭微观结构及电性能的影响[J]. 新型炭材料, 2004, 19 (4): 250-253
- [21] 张文标, 华毓坤, 叶良明. 竹炭导电机理的研究[J]. 南京林业大学学报, 2002, 26 (4): 47-50

- [22] 刘洪波, 常俊玲, 张红波. 竹炭基高比表面积活性炭电极材料的研究[J]. 炭素技术, 2003, 12 (8): 1-7
- [23] 张玲, 常俊玲, 刘洪波. 基于竹节的双电层电容器用高比表面积活性炭的研究[J]. 炭素, 2002, (1): 11-15
- [24] 龚金保, 汪继强. 锂离子电池用炭负极材料的研究[J]. 复旦学报(自然科学版), 2004, 43 (4): 500-505
- [25] 邵千钧, 范志伟, 张文标. 竹炭导电率及高导电率竹炭制备工艺研究[J]. 林产化学与工业, 2002, 22 (2): 54-56
- [26] 赵丽华, 余养伦, 林守富. 竹炭电阻率的初步探讨[J]. 林产化工通讯, 2003, 37 (3): 14-17
- [27] J. M. Chen, L. J. Yang, Z. L. Liu, Carbon. 2003 (41): 959.
- [28] H. Q. Xiang, S. B. Fang, Y. Y. Jiang, Studies on nanometer anode materials for lithium ion batteries [J]. Solid State Ionics, 2002 (148): 35.
- [29] M. A. Harmer, Q. Sun, Solid acid catalysts for biodiesel production - towards sustainable energy [J]. Appl. Catal. 2001 (45): 221.
- [30] Y. J. Xu, W. Q. Gu, D. Gin, J Am. Chem. Soc. 2004 (126): 1616.
- [31] X. M. Li, V. Para, J. Hskens, D. N. Rein, J. Am. Chem. Soc. 2003 (125): 4279.
- [32] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, Synthesis of super-hydrophilic mesoporous silica via a sulfonation [J]. Chem. Mater. 1998 (10):467.
- [33] K. Mbaraka, D. R. Radu, V. S. Y. Lin, B. H. Shanks, Catalyst-free

- biodiesel production at elevated temperatures including supercritical condition [J]. *J. Catal.* 2003 (219): 329.
- [34] 唐人成, 杨旭红, 王华杰, 等. 纺织用天然竹纤维的结构和热性能 [J]. *林产化学与工业*, 2004, 24 (1): 43- 47.
- [35] P. T. Williams, S. Besler, The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of bio mass [J]. *Renewable Energy*, 1996 7(3), 233-250.
- [36] A. Takagaki, M. Toda, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, Esterification of higher fatty acids by a novel strong solid acid [J]. *Catal. Today* 2006 (116): 157.
- [37] S. Polarz, B. Smarsly, J. H. Schattka, Functional mesostructured inorganic-organic materials: new approaches and advanced X-ray diffraction analysis [J]. *Chem. Mater.* 2002, 16, 2940-2945.
- [38] A. S. Politou, M. J. D. Low, C. Morterra, The formation of chars from a polycarbonate [J]. *J. Carbon.* 1990 (28): 529.
- [39] B. Roger, M. M. Tang, Carbonization of cellulose fibers— I , low temperature pyrolysis [J]. *J. Carbon.* 1964 (2): 211.
- [40] Gómez-Serrano Vicerte, Piriz-Almeida Ferándo, Javier Durán-Valle Carlos, *J. Carbon.* 1999 (37): 1517.
- [41] S. L. Zhang, D. N. Yi, T. M. Wu, Infrared spectra analysis and new technology [M]. *Medical Science*, 1993 (1): 76.
- [42] Y. F. Chen, *Technique of IR and Raman spectroscopy* M. 1988

(1):115.

- [43] W. L. Zhou, M. Yoshino, H. Kita, K. Okamoto, Preparation and gas permeation properties of carbon molecular sieve membranes based on sulfonated phenolic resin [J] *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001 (40): 4801
- [44] F. Peng, L. Zhang, H. J. Wang, P. Lu, H. Yu, Sulfonated carbon nanotubes as a strong [J]. *Carbon*, 2005 (43):2397.
- [45] M. A. Harmer, Q. Sun, Oligosaccharide hydrolysis in plug flow reactor using strong acid [J]. *Appl. Catal. A.* 2001 (45): 221.
- [46] Y. J. Xu, W. Q. Gu, D. Gin *J. Am. Chem. Soc.* 2004 (126): 1616.
- [47] X. M. Li, V. ParaBCSAhiv, J. Hskens, D.N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* 2003 (125): 4279.
- [48] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, Synthesis of ordered microporous silicates with organosulfur surface groups and their applications as solid acid catalysts [J]. *Chem. Mater.* 1998 (10): 467.
- [49] T. A. Peters, N. E. Benes, A. Holmen, J. T. F. Keurentjes, Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol [J]. *Appl. Catal. A* 2006 (297): 182.
- [50] I. K. Mbaraka, B. H. Shanks, Design of multifunctionalized mesoporous silicas for esterification of fatty acid [J]. *J. Catal.* 2005 (229): 365.
- [51] K. Wilson, A. F. Lee, D. J. Macquarrie, J. H. Clark, Structure and

- reactivity of sol-gel sulphonic acid silicas [J]. *Appl. Catal. A* 2002 (228): 127
- [52]章思规,辛忠. 精细有机化工制备手册[M]. 科学技术文献出版社,1994 (482): 499.
- [53]俞善信.硫酸铜的催化酯化作用[J].精细石油化工,1995 (3): 45- 47.
- [54]俞善信,许东芳. 氯化铁催化合成己二酸二丁酯[J]. 精细石油化工,1997 (3): 49 - 50.
- [55]王存德,钱文元. 固体超强酸TiO₂ / SO₄²⁻ - 催化剂制备乙酸异戊酯[J]. 香料香精化妆品,1991 (2): 8 - 10.
- [56]吴庆银,宋玉林. 钨锆酸催化酯化反应的研究[J]. 精细石油化工,1992 (3): 13 - 14.
- [57]刘孝,袁娟娟. 采用磺化聚苯乙烯催化剂合成醋酸异戊酯[J].精细石油化工,1989 (4):37- 38.
- [58]彭孝军,王乃伟. 强酸性阳离子交换树脂催化合成乙酸丁酯[J]. 辽宁化工,1995 (5): 23 - 25.
- [59] M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, *et al.* Environment al applications of semiconductor photocatalysis[J]. *Chem Rev*, 1995 (95): 69 - 96.
- [60] P. V. Kamat. Photochemistry on nonactive and reactive (semiconductor) surfaces [J]. *Chem Rev*. 1993 (93): 267.
- [61] P. Cheng, M. p. Zheng, Y. p. Jin, *et al.* Preparation and characterization of silica doped titania photocatalyst through sol-gel

- method [J]. Mater Letters, 2003 (57): 2989 - 2994.
- [62]程芝, 袁友珠, 野村正人,等. 在合成沸石存在下柠烯、 α -蒎烯的水合反应[J]. 林产化学与工业, 1989 9(3): 1 - 6.
- [63]刘铸晋, 陈庆之, 俞正,等. 丝光沸石催化的三相水合反应的研究 [J]. 化学学报,1986 44 (6): 545 - 550.
- [64]王亚明, 邢思敏, 黄岩等. 天然斜发沸石催化 α -蒎烯水合反应研究[J]. 林产化学与工业, 1996 16 (4): 64 - 68.
- [65] 刘汉文, 尹笃林. 脱铝超稳 Y-分子筛催化 α -蒎烯水合反应研究 [J]. 林产化学与工业, 2002 (1): 52-54
- [66]王志萍, 于世涛, 刘福胜. 中孔分子筛 Zr/ Mo-MCM-41 催化 α -蒎烯水合反应研究[J]. 工业催化, 2004 (5): 40-44
- [67]王志萍, 于世涛, 孙学.中孔分子筛 $PO^3_4 / Zr-MCM-41$ 催化 α -蒎烯水合反应[J]. 青岛科技大学学报, 2004 (6): 484-489
- [68] B. M. Reddy, B. Chowdhury, X-ray photoelectron spectroscopy study of V_2O_5 dispersion on a nanosized Al_2O_3 2TiO₂ mixed oxide [J]. Langmuir. 2001 (17): 1132 - 1137.
- [69]胡美康. 用离子交换树脂催化法制备松油醇[J]. 化学世界,1987 28 (6): 249 - 252.
- [70] B. M. Reddy, Pavani M Sreekanth ,Ettireddy P Reddy, Surface characterization of La_2O_3 2TiO₂ and V_2O_5 / La_2O_3 2TiO₂ catalysts [J]. J Phys Chem., 2002 (106): 5695 - 5700.
- [71]杨启云, 戚建英, 林俊兰等. α -蒎烯催化水合反应的研究[J]. 林

产化学与工业,1997 (17): 33 - 35.

[72]于世涛, 宋湛谦. $\text{SO}_4^{2-} / \text{SnO}_2$ 固体超强酸催化合成松油醇的研究

[J]. 林产化学与工业, 2000 20 (2): 39 - 44.

攻读学位期间发表的相关论文

1. 第一作者. 生物质炭基固体磺酸的制备与催化酯化反应研究. 第五届全国有机化学学术会议论文集. 2007.08
2. 第四作者. Synthesis of chalcones catalyzed by a novel solid sulfonic acid from bamboo . Catalysis Communications . 2008.01

致 谢

本论文是在尹笃林教授的悉心指导和教诲下完成的。三年来，导师渊博的知识、严谨的学风、敏锐的科学洞察力、勇往直前的科学作风和孜孜不倦的创新精神指引着我，激励着我，使我很顺利地完成了我的学业。导师给我的这些教诲将使我受益终身。在此，我表示我最衷心的感谢和最诚挚的谢意！

三年学习期间，毛丽秋老师、银董红老师、李承志老师、伏再辉老师、兰支利老师、李谦和老师、喻宁亚老师、李金恒老师和段春生老师等给予了我许多帮助和鼓励，为我的论文工作提供了许多的帮助、宝贵的建议和意见，在此深表谢意！

感谢国家自然科学基金(29972011, 20572021)的资助。

同时，还要感谢同实验室的徐琼、游奎一、阳志高、夏悦、匡玲琳、郭丹、秦杰、刘绚艳、李家其、彭川芝、王友兰、吴伯华、李玫瑰、王艺娟、陈蕾、吕兴、漆爱明等同学给我的无私帮助！在这期间我掌握了自己所进行的研究工作所涉及的知识，并且懂得了理论与实验相结合的重要性，以及实验前的充分完备的准备工作的必要性。

三年的时间转眼即逝，在湖南师范大学化学化工学院学习的三年时间是我人生中重要的三年，导师的教诲、同学的情谊将永远铭记在我的心中，激励着我走向更好的明天。

张 锋

2008年5月