

g-C₃N₄ 固载磷钨酸催化剂的制备及催化性能

吴昊, 范明明, 张萍波, 蒋平平

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:以磷钨酸(PTA)和 g-C₃N₄ 为原料, 水热法制备 g-C₃N₄ 固载磷钨酸(PTA/g-C₃N₄) 催化剂。采用红外(FT-IR)、X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析仪(TGA)、全自动比表面积及微孔物理吸附仪(BET)对制备的催化剂结构进行分析。将其应用于油酸和甲醇酯化制备生物柴油, 以生物柴油收率为指标, 考察该催化剂的催化性能。结果表明: PTA 成功固载在 g-C₃N₄ 表面, 固载后的 PTA 仍具有 Keggin 结构; 在磷钨酸固载量 40%、反应时间 2 h、反应温度 80 ℃、醇酸摩尔比 10:1、催化剂用量 7.5% 条件下, 催化剂的催化性能最好, 生物柴油收率达到 98.4%。

关键词:磷钨酸; g-C₃N₄; 催化剂; 酯化; 催化性能; 生物柴油

中图分类号: TQ645; TQ426

文献标识码: A

文章编号: 1003-7969(2018)07-0041-05

Preparation and catalytic performance of phosphotungstic acid immobilized on g-C₃N₄

WU Hao, FAN Mingming, ZHANG Pingbo, JIANG Pingping

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Phosphotungstic acid (PTA) immobilized on g-C₃N₄ as catalyst (PTA/g-C₃N₄) was prepared via hydrothermal method using phosphotungstic acid and g-C₃N₄ as raw materials. Also, the structure of the catalyst was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and automatic specific surface area and microporous physical adsorption (BET). Furthermore, the obtained catalyst was applied to the esterification of oleic acid and methanol to prepare biodiesel, and the catalytic performance of the catalyst was studied with the yield of biodiesel as index. The results showed that Keggin structure of PTA active species was still kept after being immobilized on the g-C₃N₄ surface. Under the conditions of immobilization amount of phosphotungstic acid 40%, reaction time 2 h, reaction temperature 80 ℃, molar ratio of methanol to oleic acid 10:1 and catalyst dosage 7.5%, the catalyst had the best catalytic performance, and the yield of biodiesel reached 98.4%.

Key words: phosphotungstic acid; g-C₃N₄; catalyst; esterification; catalytic performance; biodiesel

随着人类社会的快速发展, 各国对能源的需求逐年增加, 石油储备日益减少, 寻找可替代的清洁能

源是实现可持续发展的一个有效途径。生物柴油由于其可再生、可生物降解、无毒环保等优良性质, 被认为是化石燃料的理想替代品^[1]。生物柴油主要通过植物油和脂肪酸分别与短链醇(主要是甲醇和乙醇)进行酯交换或酯化反应来生产^[2-5]。传统的酯化反应一般用无机强酸作为催化剂, 在使用过程中易腐蚀设备, 产生大量废液, 而且催化剂很难回收利用^[6]。为了解决这个问题, 研究人员研究出了各种类型的固体酸催化剂, 有杂多酸、Amberlyst-15、

收稿日期: 2017-12-15; 修回日期: 2018-04-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(21306063); 江苏省自然科学基金项目(BK20130123)

作者简介: 吴昊(1993), 男, 硕士研究生, 研究方向为油脂化工(E-mail) 1820976457@qq.com。

通信作者: 张萍波, 副教授, 博士(E-mail) pingbozhang@126.com。

分子筛、离子交换树脂等^[7-10]。其中,杂多酸以其催化活性高、稳定性好、对环境无污染等优点,备受关注^[11]。将杂多酸直接用作酯化反应的催化剂,催化活性较低且不易回收。选择合适的载体,将杂多酸固载在载体上,能有效提高催化剂的活性和重复使用性。刘铮等^[12]以 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{SiO}_2$ 为载体,将磷钼杂多酸负载在载体上,用于催化餐厨废油,制备的生物柴油基本符合国标要求。

类石墨相氮化碳($g - \text{C}_3\text{N}_4$)具有稳定性好、原料价格低、无重金属污染等优点,在催化剂及催化剂载体等领域具有广阔的应用前景^[13]。目前氮化碳大多应用于光催化领域,应用于制备固体酸催化剂的报道比较少。Samanta 等^[14]用硫酸溶液处理氮化碳,引入 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{NH}_2$ 基团,该催化剂在环状碳酸酯与甲醇的酯交换和油酸与甲醇的酯化反应中有优异的催化性能。因为 $g - \text{C}_3\text{N}_4$ 本身存在大量的 $-\text{NH}_2$,通过与磷钨酸质子化过程可以将磷钨酸(PTA)固载在 $g - \text{C}_3\text{N}_4$ 表面。本文设计以 $g - \text{C}_3\text{N}_4$ 为载体,制备固载型催化剂 $\text{PTA}/g - \text{C}_3\text{N}_4$,将其应用于油酸与甲醇的酯化反应制备生物柴油,有很好的催化活性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

三聚氰胺、油酸、甲醇、氢氧化钾、乙醇、磷钨酸(PTA)、酚酞,均为分析纯。烘箱,马弗炉,超声清洗器,油浴锅。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

$g - \text{C}_3\text{N}_4$ 的制备:称取一定量的三聚氰胺放入 100 mL 烧杯中,加入 30 mL 无水乙醇,超声 15 min,混合物放在 80 °C 烘箱蒸出乙醇,固体经过研磨后,粉末置于带盖的坩埚,在马弗炉中 550 °C 高温焙烧 4 h,得到淡黄色粉末 $g - \text{C}_3\text{N}_4$ 。

$\text{PTA}/g - \text{C}_3\text{N}_4$ 的制备:称取 0.4 g PTA 溶于 20 mL 无水乙醇,磁力搅拌 30 min 使 PTA 完全溶解,加入 0.6 g $g - \text{C}_3\text{N}_4$,继续搅拌 30 min,溶液转移到 25 mL 聚四氟乙烯高温反应釜中,在 120 °C 下反应 5 h,冷却,将反应后的溶液倒入烧杯,放在 70 °C 烘箱干燥过夜,研磨,得到 $\text{PTA}/g - \text{C}_3\text{N}_4$ 催化剂(其中 PTA 固载量为总质量的 40%,记为 $\text{PTA}/g - \text{C}_3\text{N}_4 - 40$)。根据 $g - \text{C}_3\text{N}_4$ 和 PTA 的质量比,按上述的实验步骤合成 10% ~ 50% 不同 PTA 固载量的催化剂。

1.2.2 催化剂的表征

催化剂的结构分析:采用德国 Bruker 公司 VECTOR22 型傅里叶红外光谱分析仪分析催化剂的

结构。采用 KBr 压片法进行制样,样品与 KBr 的质量比约为 1:100,扫描波长范围为 4 000 ~ 400 cm^{-1} 。

催化剂的晶型分析:采用德国布鲁克 D8 - Advance X 射线衍射仪在 $\text{Cu } K\alpha, \lambda = 0.15418 \text{ nm}$,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描角度为 3° ~ 70°,扫描速率为 4(°)/min,扫描步长为 0.02°条件下进行。

催化剂的热稳定性分析:使用瑞士 STA409 热重分析仪测定催化剂的热稳定性。样品在 N_2 氛围下,以 10 °C/min 的升温速率从 30 °C 升温至 800 °C,检测不同温度阶段的质量损失,其中炉内气(N_2)的流速为 20 mL/min,平衡气(N_2)的流速为 50 mL/min。

催化剂的表面结构和形貌观察:采用日本日立株式会社 S - 4800 场发射扫描电子显微镜观察。样品处理:将催化剂微量附于有导电胶的样品台上,在 2 kV 的高压下进行观察。

催化剂的 BET 表征:采用 N_2 物理吸附测试对介孔材料的孔结构进行测定,仪器为美国 Micromeritics 仪器公司的 ASAP2020 MP 型自动物理吸附仪。测试前先对样品进行脱气处理(180 °C 下脱气 2 h),然后以高纯 N_2 为吸附质和回填料及 77 K 的液氮温度下,测定吸附 - 脱附等温曲线,通过 BET 方程可计算比表面积,采用 BJH 模型处理低温氮气脱附等温线即得到孔容和孔径分布。

1.2.3 催化剂的性能评价

称取 2.0 g 油酸、一定量的甲醇加入到 25 mL 圆底烧瓶中,置于油浴锅中反应(冷凝回流,搅拌,600 r/min),待温度达到设定值,加入反应所需的催化剂。在反应过程中,每隔 1 h 取适量的反应物,离心除去催化剂,根据 GB/T 1668—2008 中所述方法测定溶液的酸值,计算生物柴油的收率。生物柴油收率 = $(1 - \text{反应后溶液酸值}/\text{油酸酸值}) \times 100\%$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 FT - IR 表征(见图 1)

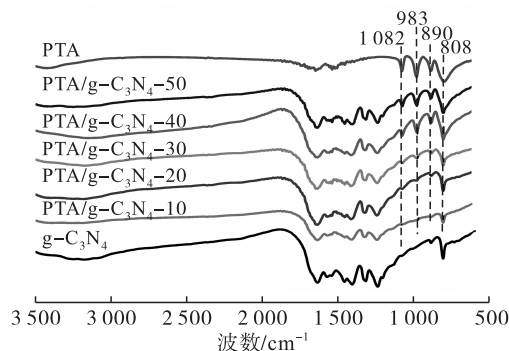


图 1 $g - \text{C}_3\text{N}_4$ 、PTA 和 $\text{PTA}/g - \text{C}_3\text{N}_4$ 的红外谱图

从图 1 可以看出, $g - \text{C}_3\text{N}_4$ 在 3 100 ~ 3 500 cm^{-1} 的宽峰为 N—H 键的伸缩振动,在 1 200 ~ 1 650

cm^{-1} 的峰,对应于C—N芳香杂环化合物的伸缩振动,在 808 cm^{-1} 处出现的吸收峰归属于三嗪环状化合物的弯曲振动。PTA在 $1\ 082, 983, 890, 808\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为典型的磷钨酸 Keggin 结构的特征吸收峰^[15]。由10%~50% PTA/g-C₃N₄的红外谱图可得,这5个样品在 $800\sim 1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 范围内可以很明显观察到PTA的4个Keggin结构特征峰,说明PTA成功固载到载体g-C₃N₄上。

2.2 催化剂的XRD表征(见图2)

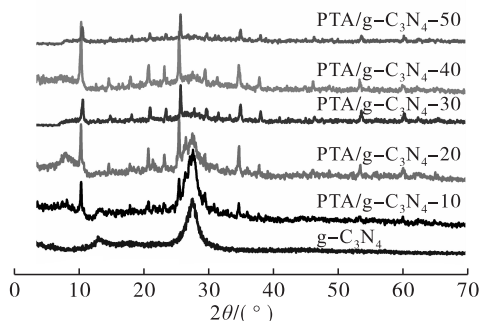


图2 g-C₃N₄和PTA/g-C₃N₄的XRD谱图

从图2可以看出, $2\theta = 13.0^\circ$ 和 27.6° 是g-C₃N₄的两个特征衍射峰,其中 27.6° 处的衍射峰最强,为芳香物层间堆积的特征峰,这说明合成的g-C₃N₄具有和石墨类似的层状结构,在 13.0° 处的衍射峰是melon类物质的特征峰,对应于g-C₃N₄的三嗪单元的面内结构峰^[16]。在10%~50% PTA/g-C₃N₄的XRD谱图中,除了在 13.0° 和 27.6° 处出现g-C₃N₄特征衍射峰之外,在 2θ 为 $9.8^\circ, 20.0^\circ, 26.7^\circ, 29.6^\circ$ 位置还出现了典型的磷钨酸Keggin结构的特征衍射峰,说明PTA成功固载在载体g-C₃N₄上。30%~50% PTA/g-C₃N₄样品中,载

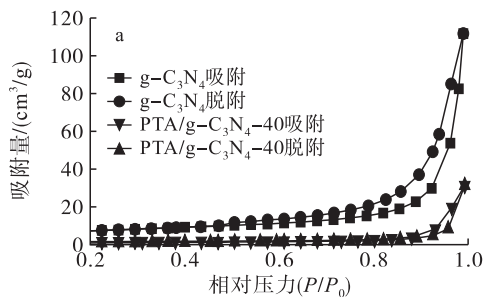


图4 g-C₃N₄和PTA/g-C₃N₄-40的N₂吸附-脱附等温线图(a)和孔径分布图(b)

表1 g-C₃N₄和PTA/g-C₃N₄-40的BET分析数据

样品	比表面积/(m^2/g)	孔容/(cm^3/g)	孔径/nm
g-C ₃ N ₄	26.27	0.17	38.99
PTA/g-C ₃ N ₄ -40	4.61	0.05	34.82

从表1可知,g-C₃N₄的比表面积为 $26.27\text{ m}^2/\text{g}$,在固载40%的PTA之后,样品的比表面积显著降

低,降至 $4.61\text{ m}^2/\text{g}$ 。与单纯的载体相比,催化剂的比表面积、孔容和孔径都有明显的降低,这可能是由于活性中心负载在载体表面或分布在孔道中使得催化剂的比表面积、孔容和孔径均变小。

2.3 催化剂的TGA表征(见图3)

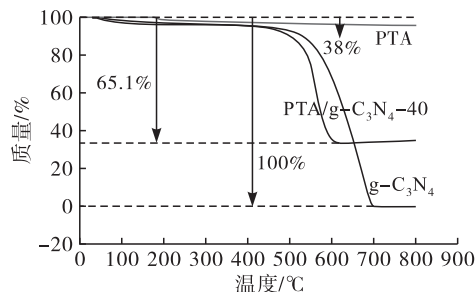
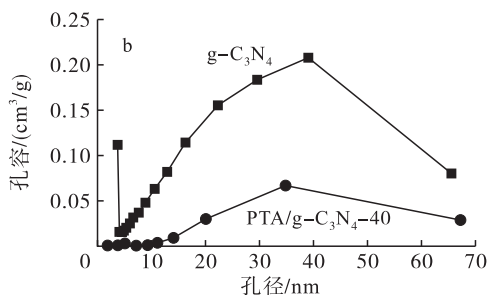


图3 g-C₃N₄、PTA和PTA/g-C₃N₄-40的热重图

从图3可以看出,载体g-C₃N₄在 $30\sim 800^\circ\text{C}$ 范围内总质量损失为99.8%,基本上完全分解。PTA在 160°C 左右出现失重,原因是其失去结晶水。随着温度的继续升高,PTA的质量基本保持不变。催化剂PTA/g-C₃N₄-40的分解经历了两个阶段,在 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 范围内的失重是其表面吸附少量的水分和结晶水的挥发,当温度超过 450°C 时,其载体g-C₃N₄的稳定性下降,开始逐渐分解,当温度升至 600°C 时,催化剂的总失重为65.1%,说明制备的催化剂在 450°C 内热力学性质相对稳定。另外,根据以上结果可以得出载体g-C₃N₄表面的PTA实际含量为34.9%,略低于理论值40%,这可能是因为在催化剂的制备过程中PTA发生溶脱。

2.4 催化剂的BET表征

对g-C₃N₄和PTA/g-C₃N₄-40样品进行BET分析,g-C₃N₄和PTA/g-C₃N₄-40样品的N₂吸附-脱附等温线和相应的孔径分布如图4所示,样品的相关数据如表1所示。



低,降至 $4.61\text{ m}^2/\text{g}$ 。与单纯的载体相比,催化剂的比表面积、孔容和孔径都有明显的降低,这可能是由于活性中心负载在载体表面或分布在孔道中使得催化剂的比表面积、孔容和孔径均变小。

2.5 催化剂的SEM表征

图5为g-C₃N₄和PTA/g-C₃N₄-40的SEM图。

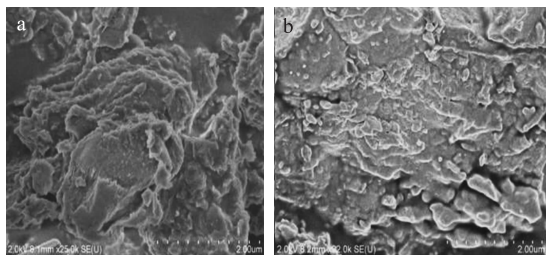


图5 g-C₃N₄ (a) 和 PTA/g-C₃N₄-40 (b) 的 SEM 图

从图5(a)可以看出, g-C₃N₄是一种典型的层状结构, 类似于石墨烯纳米片。对比 g-C₃N₄ 和 PTA/g-C₃N₄-40 的微观形貌可以发现, PTA/g-C₃N₄-40 样品表面变得相对平整, PTA 颗粒均匀分散在载体表面, 这有利于反应物与活性位点的充分接触, 增加了反应的接触面积, 有利于催化剂催化活性的提高。

2.6 催化剂的性能测试

2.6.1 不同 PTA 固载量对生物柴油收率的影响

在反应温度为 80℃、催化剂用量为 7.5%、醇酸摩尔比为 10:1 条件下, 测试了 5 种不同 PTA 固载量的催化剂在不同反应时间的生物柴油收率, 结果如图 6 所示。

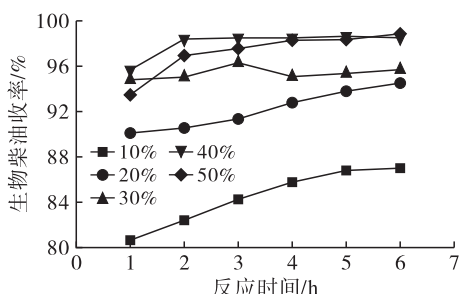


图6 不同 PTA 固载量对生物柴油收率的影响

从图6可以看出, 随着 PTA 固载量的增加, 生物柴油收率也随之增加。当 PTA 固载量为 40% 时, 反应 2 h, 生物柴油的收率达到 98% 左右。这是因为随着 PTA 固载量的增多, g-C₃N₄ 载体上的活性位点增多, 生物柴油产率随之升高。当 PTA 固载量为 50% 时, 在相同的反应时间下, 生物柴油收率反而下降, 这可能是因为 PTA 固载量过多, PTA 在载体表面发生堆积, 催化剂的活性位点减少, 使得生物柴油的收率降低。因此, 最佳的 PTA 固载量为 40%。

2.6.2 反应时间对生物柴油收率的影响

在 PTA 固载量为 40%、反应温度为 80℃、醇酸摩尔比为 10:1、催化剂用量为 7.5% 的条件下, 考察反应时间对生物柴油收率的影响, 结果如图 7 所示。

从图7可以看出, 随着反应时间的延长, 生物柴油收率也随之升高。当反应 2 h 时, 生物柴油收率

为 98.4%, 继续延长反应时间, 生物柴油收率基本保持不变。说明反应 2 h 已经达到平衡。因此, 最佳的反应时间为 2 h。

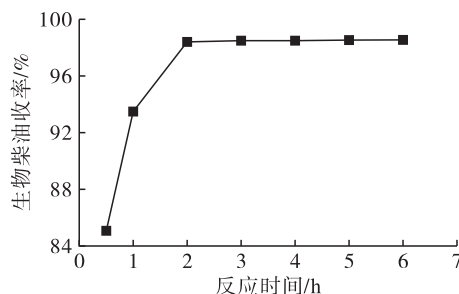


图7 反应时间对生物柴油收率的影响

2.6.3 醇酸摩尔比对生物柴油收率的影响

在 PTA 固载量为 40%、反应温度为 80℃、反应时间为 2 h、催化剂用量为 7.5% 的条件下, 考察醇酸摩尔比对生物柴油收率的影响, 结果如图 8 所示。

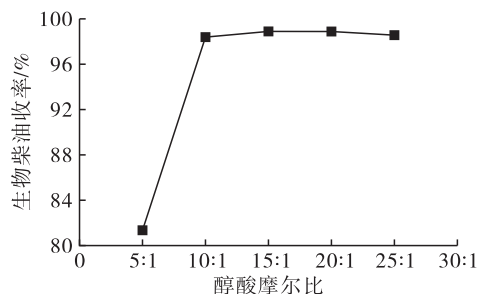


图8 醇酸摩尔比对生物柴油收率的影响

由图8可见, 随着醇酸摩尔比的增加, 生物柴油收率也逐渐增加。因为酯化反应是可逆反应, 增加反应物的量, 有利于反应向正方向进行, 从而提高了生物柴油收率。当醇酸摩尔比为 10:1 时, 生物柴油的收率为 98.4%。继续增加甲醇的用量, 生物柴油收率变化很小。考虑到节约成本和最终产品的分离, 故选择 10:1 作为最佳醇酸摩尔比。

2.6.4 催化剂用量对生物柴油收率的影响

在 PTA 固载量为 40%、反应温度为 80℃、反应时间为 2 h、醇酸摩尔比为 10:1 的条件下, 考察催化剂用量对生物柴油收率的影响, 结果如图 9 所示。

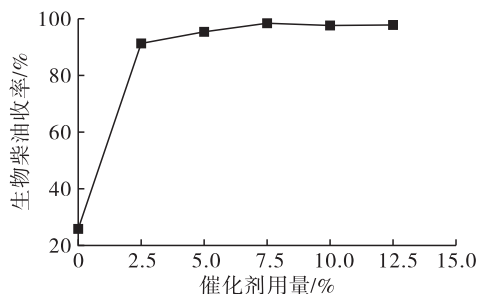


图9 催化剂用量对生物柴油收率的影响

由图9可知, 在无催化剂的条件下, 生物柴油收率只有 26.0%, 当催化剂用量为油酸质量的 2.5%

时,生物柴油收率达到 91.3%,继续增加催化剂用量,生物柴油收率也随之增加。当催化剂用量为 7.5%时,生物柴油收率达到 98.4%。继续增加催化剂用量,生物柴油收率变化不大,基本趋于稳定。因此,最佳的催化剂用量为 7.5%。

2.6.5 反应温度对生物柴油收率的影响

在 PTA 固载量为 40%、反应时间为 2 h、醇酸摩尔比为 10:1、催化剂用量为 7.5% 的条件下,考察反应温度对生物柴油收率的影响,结果如图 10 所示。

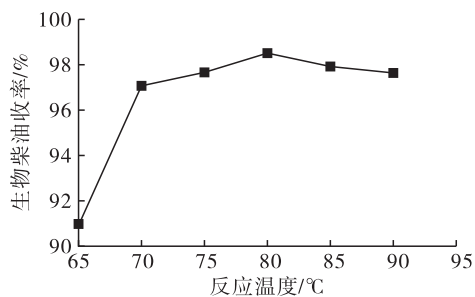


图 10 反应温度对生物柴油收率的影响

由图 10 可知,生物柴油收率随反应温度的升高而升高,在 80 °C 时生物柴油收率达到最大值。这是因为当反应温度低于 80 °C 时,反应未达到平衡,提高温度有利于加快反应速率,从而提高了生物柴油收率。当反应温度高于 80 °C 时,酯化反应已达到平衡状态,因酯化反应是放热反应,升高温度不利于反应向正方向进行。另外反应温度过高,会导致反应体系中的甲醇挥发过快,使得生物柴油收率降低。因此,选择 80 °C 为最佳的反应温度。

3 结论

(1) 以 PTA 和 $g-C_3N_4$ 为原料,将 PTA 固载到 $g-C_3N_4$ 上,制备了 PTA/ $g-C_3N_4$ 固体酸催化剂。

(2) 通过 FT-IR、XRD、SEM、TGA 等一系列表征分析说明 PTA 均匀分散在载体表面,固载之后的 PTA 仍具有 Keggin 结构,且该催化剂热力学性质稳定。

(3) 将 PTA/ $g-C_3N_4$ 应用于油酸与甲醇的酯化反应制备生物柴油,在 PTA 固载量 40%、反应时间 2 h、反应温度 80 °C、醇酸摩尔比 10:1、催化剂用量 7.5% 条件下,生物柴油收率最高,达到 98.4%。

参考文献:

[1] 舒庆,刘宝,巢志聪,等. 硅钨杂多酸制备、表征及催化油酸酯化反应合成生物柴油活性研究[J]. 有色金属科学与工程, 2013, 4(2): 19-24.

[2] SHU Q, GAO J X, ZEESHAN N, et al. Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst[J]. Appl Energ, 2010, 87(8): 2589-2596.

[3] ZHANG M H, SHU A X, MENG Y L, et al. High activity ordered mesoporous carbon-based solid acid catalyst for the esterification of free fatty acids[J]. Micropor Mesopor Mat, 2015, 204: 210-217.

[4] MELONI D, PERRA D, MONCAI R, et al. Transesterification of *Jatropha curcas* oil and soybean oil on Al-SBA-15 catalysts[J]. Appl Catal B, 2016, 184: 163-173.

[5] 甄彬,黎汉生,李原,等. 磺化功能化离子液体催化制备生物柴油的性能[J]. 化工学报, 2012, 62(S2): 80-84.

[6] ZHEN B, LI H S, JIAO Q Z, et al. $SiW_{12}O_{40}$ -based ionic liquid catalysts: catalytic esterification of oleic acid for biodiesel production[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(31): 10374-10380.

[7] 孙悦,李雪,任铁强,等. 磷钼钒杂多酸的制备及其催化合成油酸甲酯[J]. 中国油脂, 2015, 40(4): 60-63.

[8] PARK J Y, KIM D K, LEE J S. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst[J]. Bioresour Technol, 2010, 101(1): S62-S65.

[9] 胡晶晶,赵地顺,胡甜甜,等. SBA-15 固载酸性离子液体催化酯化反应性能[J]. 化工学报, 2015, 67(5): 1907-1914.

[10] 奚立民,柯中炉. 阳离子交换树脂催化油脂副产物制备生物柴油的动力学研究[J]. 石油化工, 2011, 40(4): 408-413.

[11] WANG H H, LIU L J, GONG S W. Esterification of oleic acid to biodiesel over a 12-phosphotungstic acid-based solid catalyst[J]. J Fuel Chem Technol, 2017, 45(3): 303-310.

[12] 刘铮,王松梅,高星. $Fe_3O_4-SiO_2$ 固载型磷钼杂多酸催化制备生物柴油[J]. 工业催化, 2010, 18(2): 49-53.

[13] SU F, ANTONIETTI M, WANG X. mpg- C_3N_4 as a solid base catalyst for Knoevenagel condensations and transesterification reactions[J]. Catal Sci Technol, 2012, 2(5): 1005-1009.

[14] SAMANTA S, SRIVASTAVA R. A novel method to introduce acidic and basic bi-functional sites in the graphitic carbon nitride for the sustainable catalysis: cycloaddition, esterification, and transesterification reactions[J]. Sust Energ Fuel, 2017, 1: 1390-1404.

[15] LU Y, SUN Z, HUO M. Fabrication of a micellar heteropolyacid with Lewis-Brønsted acid sites and application for the production of 5-hydroxymethylfurfural from saccharides in water[J]. RSC Adv, 2015, 5(39): 30869-30876.

[16] 李秀萍,赵荣祥,苏建勋,等. 磷钨酸功能化氮化碳的制备及其氧化脱硫研究[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(7): 870-875.