

## 杂多酸的固载化研究 (II)

王新平 叶兴凯 吴越

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

**摘要** 研究了以多种方法化学改性的不同活性炭表面化学特性及十二硅钨酸 ( $\text{SiW}_{12}$ ) 在相应表面的吸附。首次提出, 不同原料来源和改性的活性炭对  $\text{SiW}_{12}$  的吸附有不同的等温线形式和吸附力。活性炭表面的羧基有利于  $\text{SiW}_{12}$  的吸附, 而表面的羟基则是不利的。

**关键词:** 活性炭, 吸附, 杂多酸, 固载化

杂多酸是一种新型多功能催化剂。近年来, 具有 Keggin 结构的杂多酸, 已成为催化领域研究的热点之一<sup>[1]</sup>。在均相, 这一结构的杂多酸对许多类型的酸催化反应和氧化还原反应都表现出优异的催化活性, 将杂多酸固载于稳定的载体上, 以实现均相反应的多相化, 其重要性不言而喻。

Izumi 曾报道了浸渍在活性炭上的杂多酸可部分地截留而不被溶脱<sup>[2]</sup>, 但杂多酸与活性炭作用的本质迄今尚不明确。已有工作表明, 活性炭在水溶液中对杂多酸有显著的吸附作用, 活性炭对杂多酸的吸附能力主要取决于其表面的含氧基团<sup>[3]</sup>。本工作对不同活性炭通过各种温和和化学改性处理, 改变其表面化学结构, 研究活性炭表面化学结构对  $\text{SiW}_{12}$  吸附作用的影响, 为杂多酸在活性炭上的固载化提供科学依据。

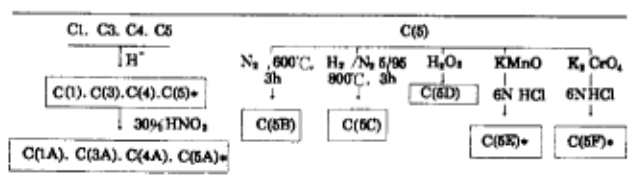


图 1 活性炭的表面改性

Fig.1 Surface modification of activated carbons

\*Samples were washed and boiled with water until  $\text{H}^+$  free

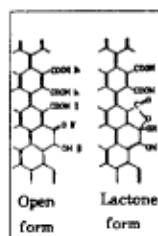


图 2 活性炭表面的含氧基团

Fig.2 Surface oxygen containing groups

### 1 实验

#### 1.1 $\text{SiW}_{12}$ 与活性炭

$\text{SiW}_{12}$  为市售商品, 分子式为  $\text{H}_4 \text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  (简称为  $\text{SiW}_{12}$ ), 未加任何处理, 直接使用。

原料活性炭 C1(椰壳炭)、C3(山楂核炭)、C4(山核桃炭)、C5(煤质炭) 分别经多种方法改性处理后制成各种样品. 各活性炭表面改性方法如图 1 所示.

## 1.2 活性炭表面含氧基团的化学滴定

活性炭表面上, 存在着羧基、内酯基、酚羟基、羰基等多种含氧基团, 如图 2 所示. 含氧基团的定量按 Boehm 提出的方法进行 [4].

## 1.3 SiW<sub>12</sub> 的吸附等温线

0.500g 活性炭样品在 10mL 指定浓度的 SiW<sub>12</sub> 溶液中室温 (20 °C) 振荡 6h 后, 用 SPECORD-UV-VIS 紫外光谱仪检测溶液中 SiW<sub>12</sub> 的消耗, 从而计算活性炭对 SiW<sub>12</sub> 的吸附量. SiW<sub>12</sub> 的吸附量以每克载体吸附的 H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·24H<sub>2</sub>O 的毫克数 (mg/g) 表示.

## 1.4 SiW<sub>12</sub> 的热水抽提

取负载有一定 SiW<sub>12</sub> 量的 SiW<sub>12</sub>/C 样品 2g, 置于索氏提取器中, 加入 40ml 蒸馏水提取, 提取器浸渍提取部分容积为 30mL, 温度约 85 °C, 提取液回流更新速率约每 10min 一次. 定时分析提取溶液中 SiW<sub>12</sub> 的脱落量, 每次分析均在提取液刚好完全回流之后进行.

# 2 结果与讨论

## 2.1 SiW<sub>12</sub> 在不同活性炭上的吸附等温线

如图 3 所示, C(5) 与其它活性炭相比具有显著高的吸附能力. 将等温线按 Langmuir 方程

$$X = -K(X/C) + X_m$$

式中  $C$ : 溶液的平衡浓度;  $X$ : 相应平衡浓度下的吸附量;  $X_m$ : 达到饱和时的平衡吸附量;  $K$ : 吸附平衡常数  $b = K_a/K_d$  的倒数.

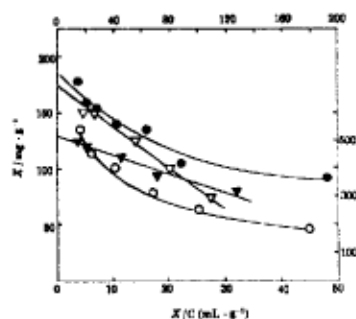
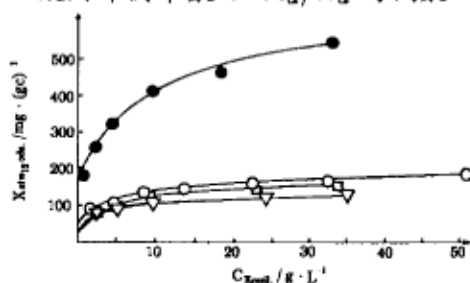


图 3 各活性炭在水溶液中对 SiW<sub>12</sub> 的吸附等温线 (20 °C)

Fig.3 Adsorption isotherms of SiW<sub>12</sub> on various carbons in aqueous solution at 20 °C

○, △, □ and ● stand for C(1), C(3), C(4), C(5), respectively.

图 4 在各活性炭上  $X$  相对于  $X/C$  的关系  
Fig.4 The relationship between  $X$  and  $X/C$  on different activated carbons

●, ▲ and ○, stand for C(1), C(3), C(4), and C(5), respectively.

以  $X$  相对于  $X/C$  作图, 如图 4 所示. 在四种活性炭中, C(3) 和 C(4) 对 SiW<sub>12</sub> 的吸附可以很好地符合 Langmuir 线性关系. 直线斜率的绝对值可直接反映 SiW<sub>12</sub> 在相应活性炭上吸附能力的强弱, 其值越小, 吸附平衡常数越大, 则吸附力越强. C(4) 和 C(3) 相

比, 尽管具有较大的饱和吸附量(纵轴截距), 但吸附强度较小. 由此可知, SiW<sub>12</sub> 在 C(4) 上的吸附是较不牢固的, 当体系低于平衡浓度时, SiW<sub>12</sub> 将容易溶脱.

C(5) 和 C(1), X 相对于 X/C 不呈线性关系, 在溶液的低浓度部分曲线上弯曲. 但将 C(5) 和 C(1) 的吸附数据按 Freundlich 等温式  $\ln x = \ln k + 1/n \ln C$  作图, 二者均呈很好的线性关系, 如图 5 所示. 这表明在 C(5) 和 C(1) 表面上, SiW<sub>12</sub> 的吸附强度是随覆盖度成对数规律下降的. C(5) 和 C(1) 相比, 具有更大的吸附强度 ( $\ln K$  值大). 由 Freundlich 吸附模型中吸附活化能和脱附活化能分别随覆盖度增加成对数关系增加和下降的基本假定,

$$E_a = E_a^0 + m \ln \theta \quad E_d = E_d^0 - n \ln \theta$$

式中  $E_a^0$  和  $E_d^0$  分别为覆盖率  $\theta$  为 1 时的吸附活化能和脱附活化能;  $m, n$  为常数. 可得到:

$$b = K_a / K_d = K_a^0 / K_d^0 \theta^{-(m+n)/RT}$$

即吸附平衡常数  $b$  随覆盖度  $\theta$  的增加而减小. 在  $\Delta \theta$  极小范围内, 可视  $b$  为定值. 由  $X \sim X/C$  曲线上各点的切线斜率可直接对符合不同吸附等温线的 C(5), C(1) 与 C(3), C(4) 进行比较. 由图 4 可得, SiW<sub>12</sub> 在 C(5) 和 C(1) 上分别达到约 280 和 110 mg/g 吸附量时, 再吸附的 SiW<sub>12</sub> 吸附强度约降至与 C(3) 大致相同的数值. 而当 C(5) 和 C(1) 仅分别具有约 200 和 90 mg/g SiW<sub>12</sub> 吸附量时, 曲线上相应点的切线已接近和横轴平行, 预示 C(5) 和 C(1) 在这一吸附量以下可能有理想的固载性能.

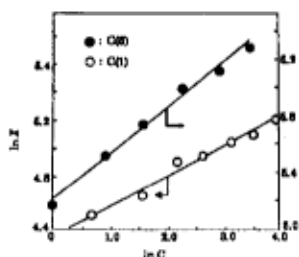


图 5 在 C(5)、C(1) 上  $\ln X$  相对于  $\ln C$  的关系

Fig.5 The relation between  $\ln X$  and  $\ln C$  on C(5) and C(1).

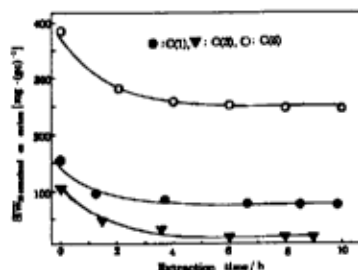


图 6 SiW<sub>12</sub>/C 样品在热水中的抽提溶脱  
Fig.6 The extraction of SiW<sub>12</sub> in hot water

## 2.2 SiW<sub>12</sub>/C 样品中 SiW<sub>12</sub> 在热水中的溶脱

C(1)、C(3)、C(5) 吸附一定量 SiW<sub>12</sub> 后所得 SiW<sub>12</sub>/C 样品在热水中抽提的 SiW<sub>12</sub> 溶脱结果示于图 6 中. 各样品在 5h 前均有大量的 SiW<sub>12</sub> 溶脱, 此后随着提取时间的增加, 仅有少量 SiW<sub>12</sub> 从活性炭表面继续溶脱. 当 SiW<sub>12</sub> 在 C(5) 和 C(1) 上的负载量分别下降至 240 和 75 mg/g C 时 SiW<sub>12</sub> 就基本不再溶脱, 而 C(3) 表面吸附的 SiW<sub>12</sub> 几乎完全溶脱. 这一实验结果与上述由吸附等温线讨论结果基本一致.

## 2.3 改性活性炭对 SiW<sub>12</sub> 的吸附

C(5) 经不同改性后, 在水中 SiW<sub>12</sub> 的吸附, 均符合 Freundlich 方程的双自然对数关系, 如图 7 所示. 经由液相氧化改性得到的不同活性炭, 在各平衡浓度下对 SiW<sub>12</sub> 的吸附量都不同程度减小了, 吸附强度也相应降低 (相应  $\ln K$  值降低) 了. 对 SiW<sub>12</sub> 这种吸附特性的变化, 应归因于活性炭表面化学特性的改变. 因为如表 1 所示, 活性炭 C(5) 经不同改性后, 比表面变化很小, 这可理解为经不同改性后, 相应活性炭的孔结构无明显变化 [5].

由表 1, 活性炭表面含氧基团的总量与  $\text{SiW}_{12}$  吸附量之间并无简单的直接关系, 但可发现基团 IV 与基团 I、II 总量的差值与 Freundlich 方程中的参数  $k$  及饱和吸附量  $X_m$  之间却有明显的顺变关系, 如图 8 所示. 在活性炭表面上, 有较多的学者认为存在碱性吡喃酮结构<sup>[6-9]</sup>. 如果假定活性炭表面基团 IV 基本来源于吡喃酮环的话, 则活性炭表面基团 IV 与基团 I、II 的差值, 便相应于活性炭表面碱性基团与酸性基团的差值. 这一结果, 与活性炭对一般酸碱物质的吸附规律是一致的. 即表面酸性基团的减少和碱性结构的增加, 有利于酸性物质的吸附.

表 1 各改性活性炭的表面特性与  $\text{SiW}_{12}$  的 Freundlich 吸附方程参数  
Table 1 Relation of adsorption parameters and the surface character of carbon

| Carbons | $\frac{S}{\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}}$ | Surface oxygen containing groups (meq · g <sup>-1</sup> ) |      |      |      |              | K   | 1/n   | $\frac{X^*}{\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}}$ |
|---------|--|---|------|------|------|--------------|-----|-------|---|
|         |  | I   | II   | III  | IV   | IV -(I + II) |     |       |   |
| C(5)    | 1113                                       | 0.05  | 0.03 | 0.23 | 0.29 | 0.21         | 192 | 0.297 | 540   |
| C(5A)   | 1091                                       | 0.16  | 0.13 | 0.38 | 0.34 | 0.05         | 119 | 0.340 | 402   |
| C(5B)   | 1128                                       | 0.00  | 0.08 | 0.20 | 0.25 | 0.17         | 221 | 0.209 | 464   |
| C(5C)   | 1132                                       | 0.00  | 0.03 | 0.17 | 0.14 | 0.11         | 178 | 0.251 | 420   |
| C(5D)   | 1157                                       | 0.10  | 0.11 | 0.42 | 0.33 | 0.12         | 164 | 0.326 | 520   |
| C(5E)   | 1049                                       | 0.41  | 0.20 | 0.56 | 0.39 | -0.21        | 72  | 0.375 | 303   |
| C(5F)   | 1067                                       | 0.33  | 0.17 | 0.58 | 0.34 | -0.16        | 83  | 0.372 | 345   |

\*The original concentration of  $\text{SiW}_{12}$  was  $60\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

表 2 各活性炭硝酸氧化前后的表面化学特性与对  $\text{SiW}_{12}$  的吸附  
Table 2 Adsorption of  $\text{SiW}_{12}$  and surface characteristics of carbons before and after oxidative modification

| carbons | surface oxygen containing groups (meq · g <sup>-1</sup> ) |      |      |      |              | $\frac{X^*}{\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}}$ |
|---------|---|------|------|------|--------------|---|
|         | I   | II   | III  | IV   | IV -(I + II) |   |
| c(1)    | 0.05  | 0.03 | 0.19 | 0.15 | 0.07         | 180   |
| c(1a)   | 0.30  | 0.21 | 0.48 | 0.41 | -0.10        | 110   |
| c(3)    | 0.21  | 0.18 | 0.41 | 0.29 | -0.10        | 126   |
| c(3a)   | 0.31  | 0.21 | 0.47 | 0.36 | -0.16        | 79  |
| c(4)    | 0.04  | 0.08 | 0.21 | 0.18 | -0.06        | 151   |
| c(4a)   | 0.23  | 0.15 | 0.24 | 0.22 | -0.16        | 113   |
| c(5)    | 0.05  | 0.03 | 0.23 | 0.29 | 0.21         | 540   |
| c(5a)   | 0.16  | 0.13 | 0.38 | 0.34 | 0.05         | 402   |

\* The original concentration of  $\text{SiW}_{12}$  was  $60\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

## 2.4 硝酸氧化改性对不同活性炭吸附 $\text{SiW}_{12}$ 的影响

表 2 给出了各种活性炭经硝酸改性后, 以  $60\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{SiW}_{12}$  溶液浸渍时,  $\text{SiW}_{12}$  的吸附量与相应活性炭表面的化学结构. 各活性炭经硝酸氧化后, 表面  $-\text{COOH}$  基相对于  $>\text{C}=\text{O}$  基都有增加, 同时  $\text{SiW}_{12}$  的吸附量相应减少. 由此可以认为, 活性炭表面酸性基团的增加, 不利于  $\text{SiW}_{12}$  的吸附. 这可解释为表面  $-\text{COOH}$  基电离形成的负电荷对  $\text{SiW}_{12}$  阴离子具有的库仑排斥作用. 与此相反, 活性炭表面的  $>\text{C}=\text{O}$  基则对  $\text{SiW}_{12}$  的吸附是有利的. 这可能在于与  $>\text{C}=\text{O}$  基对应的碱性  $\gamma$ -吡喃酮结合氢离子, 形成了对  $\text{SiW}_{12}$  阴离子的库仑引力.

各活性炭的饱和吸附量同表面含氧基团  $>\text{C}=\text{O}$  基与  $-\text{COOH}$  基差量  $[\text{IV} - (\text{I} + \text{II})]$  的相互关系, 如图 8 所示. 尽管同一活性炭在硝酸氧化前后表面  $>\text{C}=\text{O}$  基与酸性含氧基

团 (I + II) 量之差与  $\text{SiW}_{12}$  饱和吸附量之间有良好的顺变关系, 但这种顺变关系在不同来源活性炭间并不存在. 这一差异, 可能和活性炭的不同孔结构有关.

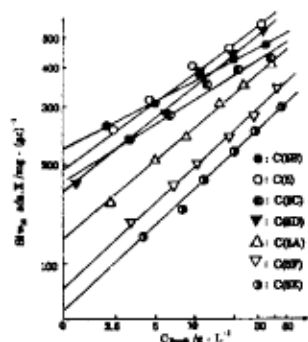


图 7  $\text{SiW}_{12}$  在改性活性炭上常温 (20 °C) 下的吸附等温线

Fig.7 Adsorption isotherms of  $\text{SiW}_{12}$  on modified carbons in aqueous solution at 20 °C

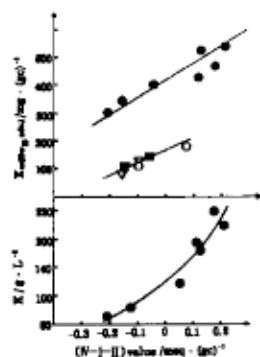


图 8 Freundlich 参数  $K$  饱和吸附量  $X_m$  与活性炭表面基团量差值 (IV - I - II) 的关系

Fig.8 The parameters  $K$  and  $X_m$  as functions of the difference (IV - I - II)

○, ▽, ■ and ● stand for modified carbons from C1, C3 C4 and C5, respectively

### 参 考 文 献

- 1 Misono M. *Appl. Catal.*, **1990**, **64**: 1
- 2 Izumi T, Urabe K. *Chem. Lett.*, **1981**, 663
- 3 Boehm H P, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, **5**: 533
- 4 Boehm H P, Diehl E, Heck W, Sappo R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, **3**: 699
- 5 高尚愚, 山道洁, 高乔浩, 吝藤泰和. *炭素*, **1984**, **119**: 207
- 6 Voll M and Boehm H P. *Carbon*, **1971**, **9**: 481
- 7 Papirer E, et al. *Carbon*. **1987**, **25**(2): 243
- 8 Ishizaki C and Marti I. *炭素*, **1988**, **133**: 87
- 9 Papirer E, et al. *Carbon*, **1991**, **29**(1): 69

### A Study of the Heterogenization of Heteropoly Acid (II)

Wang Xinping Ye Xingkai Wu Yue

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

**Abstract** The surface chemical species of surface-modified activated carbons and adsorption of 12-silicotungstic acid ( $\text{SiW}_{12}$ ) on them were studied. It was found that these carbons have different adsorption isotherms and adsorptive force. The carbonyl groups on the surface of activated carbon were favorable while carboxyl groups were unfavourable for the adsorption of  $\text{SiW}_{12}$ .

**Keywords:** Activated carbon, Adsorption, Heteropolyacids, Heterogenization