

УДК 544.47

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ
СУЛЬФОКИСЛОТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ****А.П. Коскин¹, Н.Е. Габова²**¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*²*Новосибирский государственный технический университет*

Углеродные материалы с химически-связанными сульфогруппами (УСМ) перспективны для ряда промышленно важных кислотно-катализируемых реакций (алкилирование, этерификация, нитрование и дегидрирование). Данные материалы обладают высокими текстурными характеристиками (удельная площадь поверхности и объем пор), а также силой кислотных центров, сравнимой с концентрированной серной кислотой. Высокая концентрация кислотных центров позволяет рассматривать УСМ как альтернативу стандартным гомогенно-кислотным катализаторам (серная кислота, толуолсульфокислота), используемым в промышленности.

В данной работе исследованы методы синтеза УСМ с включением стадии синтеза углерод-углеродных композитов состава: карбонизованная d-глюкоза/углеродные нановолокна, с последующим сульфированием полученных мезопористых материалов серной кислотой или олеумом (20 % SO₃). Подобрано оптимальное соотношение предшественника кислотной фазы (карбонизованная d-глюкоза) и углеродных нановолокон для сочетания высоких текстурных характеристик (>100 м²/г) и кислотности (1.2 ммоль/г) УСМ. Синтезированные материалы исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота (текстурные характеристики), РФЭС, элементного анализа (состояние и содержание серы в образцах) и титриметрическими методами. Каталитическая активность УСМ изучена в реакции жидкофазной этерификации карбоновых кислот (RCOOH + CH₃OH, где R = CH₃, C₆H₁₃).

Ключевые слова: кислотный катализ, этерификация, сульфатированные углеродные материалы.

DOI: 10.17212/1727-2769-2016-2-16-25

Введение

Сульфокислотные углеродные материалы (УСМ) представляют из себя углеродный материал с химически-связанными сульфогруппами. Данные материалы сочетают в себе высокую удельную поверхность наряду с высокой кислотностью и являются относительно недорогим аналогом твердых кислот, перспективных для ряда промышленно важных кислотно-катализируемых реакций (алкилирование, нитрование, этерификация и дегидрирование). Применение материалов подобного типа в гетерогенно-каталитических процессах наряду с известными твердыми кислотами рассматривается как альтернатива стандартным гомогенно-каталитическим процессам с использованием серной кислоты в качестве катализатора. Исключение серной кислоты из технологического процесса и осуществление процесса в гетерогенно-каталитическом режиме обуславливает ряд технологических и экологических преимуществ, среди которых: легкость отделения продуктов реакции от катализатора процесса, исключение стадии утилизации отработанной серной кислоты и снижение коррозионной активности катализатора.

Методы синтеза УСМ и их каталитическая активность активно исследуются, начиная с 2000 годов [1]. Ключевыми характеристиками УСМ, определяющими

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект V.45.3.5)

каталитическую активность являются величины концентрации кислотных центров (количество сульфогрупп, ммоль/г) и удельная площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$).

Для введения сульфогрупп в состав УСМ оптимально использовать обработку исходных углеродных материалов серной кислотой, применение хлорсульфоновой кислоты [2] существенно повышает требования к безопасности процесса и стоимость итогового материала. Также исследовалось введение сульфоарильных групп синтетическим путем (при реакции диазосочетания углеродных носителей с *p*-NN-сульфобензолом [3] или полимеризации сульфостирола [4]). Недостатком использования этих методов является существенное усложнение методики синтеза УСМ. Проведенный анализ литературных данных позволил выявить три основные стратегии синтеза УСМ, отличающиеся порядком стадий сульфирования и подготовки углеродного материала (УМ) (рис. 1).

I. Одновременный процесс карбонизации и сульфирования предшественника УМ (нафталин, антрацен и другие поликонденсированные ароматические соединения [5–6]) в присутствии сульфлирующего агента.

II. Синтез углеродного предшественника (пиролиз растительного сырья [7–9], либо использование различных мезопористых углеродных носителей [10]), с последующим сульфированием серной кислотой (олеумом) или введением сульфоарильных групп.

III. Синтез сульфатированного предшественника УСМ (полимеризация сульфомономеров, либо совместная полимеризация сульфомономер+мономер связующее), с последующей карбонизацией полученных SO_3H -смола [11–13].

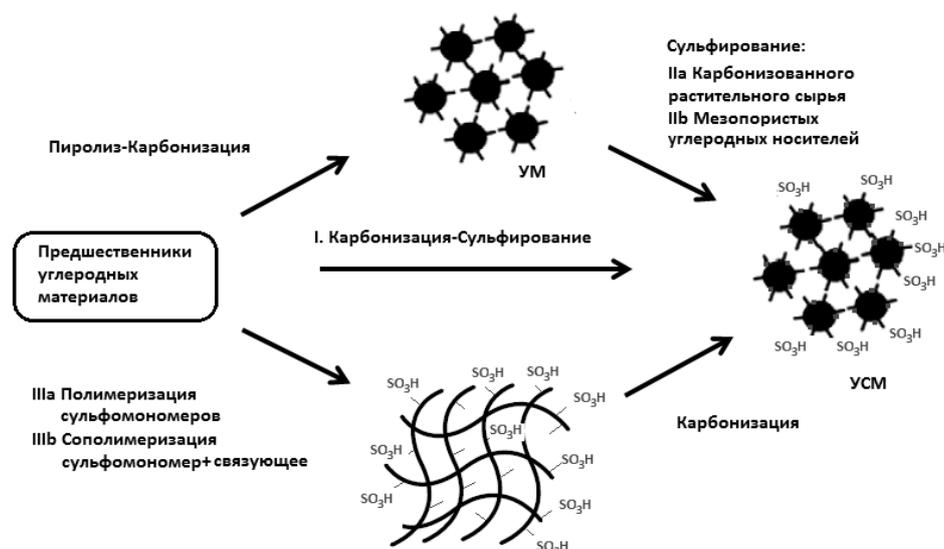


Рис. 1 – Методы синтеза сульфокислотных углеродных материалов

Fig 1 – Carbon based sulfuric acid materials synthesis

При использовании методов I и III (рис. 1) не удается достичь высоких текстурных характеристик в итоговом УСМ. При получении материалов с высокой степенью карбонизации необходимо использование температур свыше $400\text{ }^\circ\text{C}$, но при данных температурах происходит процесс десульфирования УСМ, в результате термического разложения связи C–S. Материалы с высокими текстурными характеристиками могут быть получены при прямом сульфировании мезопористых углеродных носителей (метод IIb; углеродные нановолокна, углеродные

нанотрубки и др.), однако эти носители достаточно инертны в реакции сульфирования. В случае сульфирования карбонизованного растительного сырья (метод Па; d-глюкоза, целлюлоза, крахмал и др.) удастся достичь высоких значений концентраций кислотных групп (до 3.6 ммоль/г), однако удельная площадь поверхности остается низкой (<40 м²/г).

В представленной работе исследован метод синтеза УСМ заключающийся в синтезе углерод-углеродных композитов состава карбонизованная d-глюкоза/углеродные нановолокна (УНВ) и последующем сульфировании. Данные композиты содержат устойчивый углеродный каркас (УНВ), задающий текстурные характеристики материала с нанесенным легко сульфируемым предшественником кислотной фазы (карбонизованная d-глюкоза).

1. Экспериментальная часть

Для синтеза УСМ использовались образцы углеродных нановолокон УНВ-141, УНВ-285, УНВ-318 (с удельной площадью поверхности $S_{уд} = 141, 285$ и 318 м²/г соответственно), полученных разложением пропан-бутановой смеси на Ni-Cu/Al₂O₃ катализаторах, согласно [14]), карбонизованная d-глюкоза (сG, пиролиз исходного растительного сырья при 400 °С в токе азота, 5 ч), карбонизованная целлюлоза (сС, 400 °С, N₂, 5 ч) [8]).

Нанесение предшественника кислотной фазы композита сG/УНВ осуществлялось пропиткой исходных образцов УНВ водным раствором d-глюкозы (4,5 М) по влагеомкости. Последующий пиролиз нанесенной глюкозы проводили в печи при 400 °С в токе инертного газа (N₂). При синтезе композитов с высоким содержанием нанесенной d-глюкозы проводили многостадийную пропитку исходного УНВ раствором предшественника. После каждой стадии образец высушивали в печи и использовали для нанесения следующей порции. Предварительная окислительная обработка углеродных материалов и композитов сG/УНВ производилась выдерживанием образцов в концентрированной азотной кислоте (70 %, 24 ч), либо кипячением углеродного материала с перекисью водорода (33 %).

Сульфирование образцов углеродных материалов УНВ и композитов сG/УНВ проводилось нагреванием углеродного предшественника (1 г) в 10 мл серной кислоты (10 мл, 98 %, 8 ч) или олеума (8 мл, SO₃ 20 %, 8 ч) при температурах 100 – 250 °С, с получением образцов s-УНВ и s-сG/УНВ. Аналогично получали s-сG (сульфатированная карбонизованная d-глюкоза) и s-сС (сульфатированная карбонизованная целлюлоза) при сульфировании образцов сG и сС соответственно. Синтезированный УСМ отделяли на фильтре и промывали дистиллированной водой до отсутствия сульфат-ионов в смывных водах. Полученные образцы сушили при температуре 110 °С.

Исследование текстурных характеристик УСМ (объем пор ($V_{пор}$) и удельная площадь поверхности ($S_{уд}$)) проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Micrometrics ASAP-2400. Состояние серы в образцах охарактеризовано методом РФЭС (KRATOS ES 300). Содержание сильных кислотных групп (-SO₃H) оценивалось по методике ионного обмена [15]: перемешивание суспензии 100 мг УСМ в избытке раствора NaCl (1М, 10 мл), отделение полученного SO₃Na-УСМ и титрование фильтрата стандартизованным раствором NaOH (0,05 М). Суммарное содержание кислотных групп в навеске образца 100 мг (SO₃H- и COOH-группы) оценивалось методом обратного титрования (перемешивание УСМ с раствором стандартизованного раствора NaOH (0,05 М, 10 мл, 4 ч), отделение УСМ на фильтре и титрование фильтрата раствором HCl (0,05 М)). Также содержание серы в образцах устанавливалось элементным анализом на

CHNS-O анализаторе VARIO EL CUBE (Elementar Analysensysteme GmbH). Проба анализировалась не менее трех раз с последующим усреднением полученных данных. Термогравиметрический анализ УСМ проводили на установке, оснащенной микровесами Мак-Бена [14] (поток аргона 10 мл/мин, скорость изменения температуры 1 °С/мин, диапазон измеряемых температур 25...500 °С).

Каталитическая активность синтезированных образцов тестировалась в жидкофазной реакции этерификации карбоновой кислоты (уксусная (99,7 %, Aldrich) или энантовая (99,7 %, Fluka)) абсолютным метанолом (Fluka). 3 г карбоновой кислоты, двукратный по молям избыток метилового спирта, 10 мл дихлорэтана (растворитель), 5 мас.% УСМ в кислотной форме загружали в коническую колбу, снабженную насадкой Дина–Старка и обратным холодильником. Реакцию проводили при перемешивании в условиях удаления выделяющейся в ходе реакции воды (>80 °С) в виде азеотропной смеси дихлорэтан-вода (96 : 4 об.%). Контроль за степенью конверсии субстратов осуществляли с помощью газовой хроматографии (Кристалл-2000М) и по титрованию непрореагировавшей кислоты.

2. Синтез сульфокислотных углерод-углеродных композитов

При синтезе сульфокислотных углеродных материалов (УСМ) сульфироваться могут $C_{sp2}(H)$ атомы, находящиеся на краевых частях графитоподобных блоков, а также неупорядоченные углеродные фрагменты. Предел сульфирования углеродных материалов (т. е. максимально достижимая концентрация химически связанных сульфогрупп в итоговом УСМ) при сульфировании олеумом (20 % SO_3) при 150 °С (24 ч) снижался в ряду: карбонизованная *d*-глюкоза > карбонизованная целлюлоза >> УНВ > МУНТ. Таким образом, увеличение степени карбонизации предшественника УСМ снижало итоговую кислотность материала. Это обусловлено тем, что карбонизованная в инертной среде *d*-глюкоза (или целлюлоза) преимущественно состоит из небольших (<100 нм, данные ПЭМ) по размерам графитоподобных блоков, соединенных алкильными фрагментами. В то же время мезопористые углеродные носители (УНВ, МУНТ) преимущественно состоят из протяженных графеновых слоев с меньшей дефектностью. Нанесение на поверхность УНВ легко-сульфируемой фазы карбонизованной *d*-глюкозы позволяет достичь показателей концентрации сульфогрупп, сравнимых с *s*-сG.

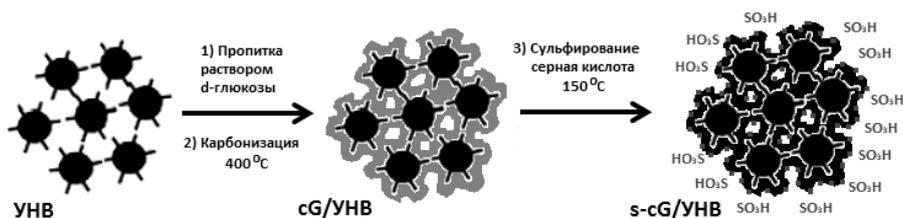


Рис. 2 – Схема синтеза сульфатированных углерод-углеродных композитов s-cG/UHV

Fig. 2 – Sulfated s-cG/CNF carbon-carbon composites

Методом низкотемпературной адсорбции азота было показано, что текстурные характеристики материалов УНВ практически не изменялись в ходе реакции сульфирования в широком диапазоне температур 100...300 °С (например, для УНВ-285 до (после) сульфирования удельная поверхность составляла $S_{уд} = 285$ (283) m^2/g и для образца 30 мас.% сG/UHV-318 – 104 (99) m^2/g). Однако при сульфировании образцов сG, сС и сG/UHV-318 при температурах свыше 150 °С было отмечено частичное выгорание карбонизованного растительного сырья, приводящее к увеличению удельной поверхности для образца сG/UHV-318 (104 (212) m^2/g)

со снижением концентрации химически-связанных сульфогрупп в итоговом УСМ. Стадию карбонизации необходимо проводить в токе инертного газа. Также при нагревании нанесенных образцов G/УНВ и чистой *d*-глюкозы в атмосфере воздуха происходило быстрое выгорание предшественника кислотной фазы. Таким образом, стадию карбонизации необходимо проводить в инертной среде.

Для получения композитов с высоким содержанием нанесенной фазы *d*-глюкозы использовали многостадийную пропитку УНВ по влагоемкости. При повышении количества нанесенного карбонизованного растительного сырья текстурные характеристики снижались с повышением концентрации сульфогрупп УСМ (рис. 3). Согласно полученным данным, оптимальной массовой долей нанесенной *d*-глюкозы является 30 % ($m(cG)/m(УНВ) + m(cG)) \cdot 100\%$), так как в этом случае сочетаются высокие текстурные характеристики и высокая кислотность УСМ.

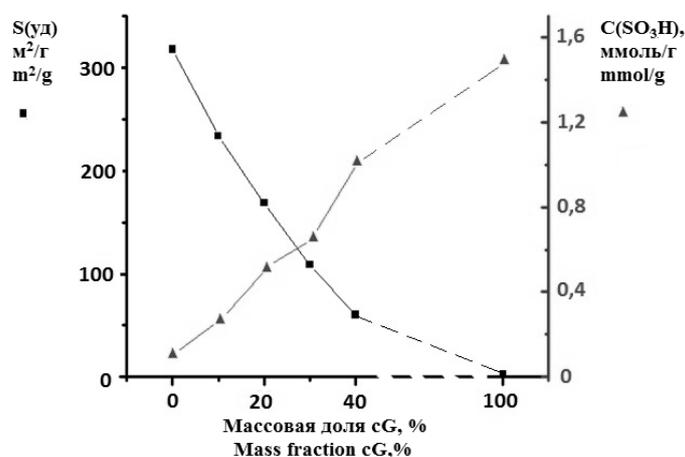


Рис. 3 – Зависимость текстурных характеристик и концентрации сульфогрупп в композитах s-cG/УНВ от количества нанесенной *d*-глюкозы

Fig. 3 – Influence of *d*-glucose loading on s-cG/CNF textural characteristics and sulfuric acid groups concentration

Методом РФЭС было показано, что сера в полученных сульфатированных образцах находится исключительно в S^{6+} форме (спектр S2p, 168,8 эВ), что соответствует сульфокислотным SO_3H -группам. Это позволяет использовать данные элементного анализа (количество серы) образцов для характеристики кислотных свойств синтезированных материалов (концентрация сульфогрупп).

Окислительная предобработка углеродных носителей и композитов cG/УНВ перед процессом сульфирования не оказывала существенного влияния на концентрацию сульфогрупп (протестировано на образцах УНВ-318 и 30 мас.% cG/УНВ). В итоговом образце УСМ увеличивалась исключительно концентрация поверхностных $COOH$ -групп, а не SO_3H -групп. Этот экспериментальный факт регистрировался по сопоставлению данных обратного титрования УСМ раствором щелочи (нейтрализуются как $COOH$ -, так и SO_3H -группы) и по титрованию HCl, полученного ионным обменом в смеси $NaCl + УСМ = SO_3Na-УСМ + HCl$ (в обмене участвуют только кислые протоны SO_3H -групп).

Данные термогравиметрического анализа (нагревание 200 мг образца в токе аргона, 20...600 °C, 10 °C/мин) указывают на наличие трех областей термического разложения УСМ: I (40...110 °C) – удаление физадсорбированной воды;

II (250...340 °C) разложение связей C–S и удаление сульфогрупп в виде оксидов серы и воды; III (>400 °C) – разложение углеродного предшественника.

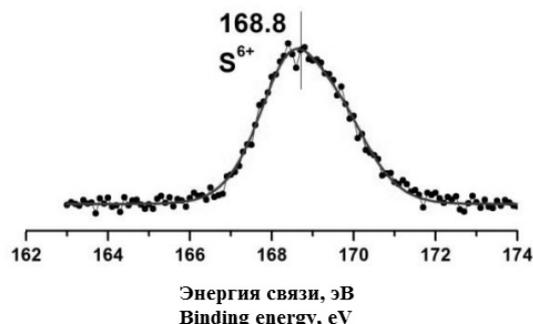


Рис. 4 – РФЭС спектр (S2p) для сульфатированных углеродных нановолокон

Fig. 4 – Sulfated carbon nanofibers XPS spectrum (S2p)

Температурная зависимость реакции сульфирования предшественника УСМ представлена на рис. 5, б. Оптимальной температурой сульфирования, при которой достигалась наибольшая концентрация сульфогрупп на поверхности, является диапазон 150...200 °C. При меньших значениях T сульфирование протекало не в полном объеме, а при повышении температуры (свыше 200 °C) увеличивался вклад процесса термического разложения связи C–S. Также в случае УСМ, полученных карбонизацией растительного сырья, при температурах свыше 200 °C происходила окислительная деструкция.

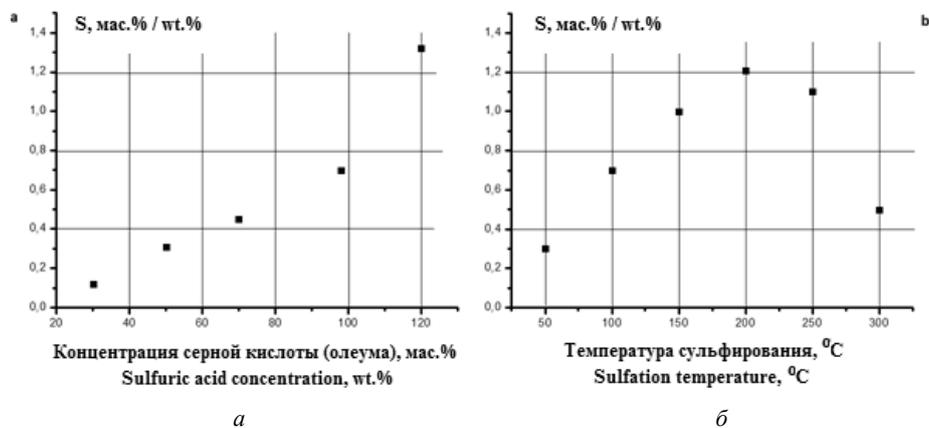


Рис. 5 – Зависимость степени сульфирования УСМ от концентрации сульфорирующего агента (а) и от температуры сульфирования (б)

Fig. 5 – Dependence completeness sulfonation CBSA concentration sulfonating agent (a) and the temperature of sulfonation (b)

Согласно полученным в работе данным реакция сульфирования углеродных носителей, как и ароматических соединений, является обратимой. Выделяющаяся реакционная вода способствует диссоциации серной кислоты с образованием электрофильного протона, что приводит к десульфированию. На рис. 5, а показана зависимость степени (содержание серы) сульфирования УНВ от концентрации

сульфирующей смеси. Разбавление серной кислоты существенно увеличивало скорость реакции десульфирования. Сульфирование предшественников УСМ олеумом исключает возможность нахождения в реакционной смеси воды и приводило к более полному сульфированию углеродного материала.

3. Этерификация карбоновых кислот

В ходе работы была показана прямая зависимость между кислотностью образцов и их каталитической активностью (см. таблицу). Для сравнения каталитической активности образцов реакцию останавливали по истечению 2 ч этерификации уксусной (или энантовой кислоты) абсолютным метанолом. При взаимодействии низкомолекулярной карбоновой кислоты (уксусная) с метанолом скорость процесса и выход продукта этерификации (Y_{MA} , %, табл. 1) зависел только от концентрации сульфокислотных групп катализатора. При этерификации высокомолекулярной карбоновой кислоты (энантовая, Y_{ME} , %, табл. 1) существенное влияние оказывала также текстурная характеристика носителя.

Влияние условий синтеза УСМ и углеродного предшественника на концентрацию кислотных групп и каталитические свойства
Influence of the synthesis conditions and CBSA precursor on a concentration of acidic groups and catalytic properties

УСМ	Количество нанесенной кислотной фазы, мас.%	Условия сульфирования	Свойства УСМ	
			$C(SO_3H)$, ммоль/г	Y_{MA} (Y_{ME}), %
УНВ-318	0	Олеум (20 %), 150 °С	0,2	13
		H ₂ SO ₄ , 150 °С	0,05	7
		–	0	следы
s-cG/УНВ-318	10	Олеум (20 %), 150 °С	0,4	30
	20	Олеум (20 %), 150 °С	0,62	51
	30	Олеум (20 %), 150 °С	1,03	81 (64)
		H ₂ SO ₄ , 150 °С	0,99	80
		H ₂ SO ₄ , 250 °С	0,78	60
	40	Олеум (20 %), 150 °С	1,2	83
50	Олеум (20 %), 150 °С	1,2	81 (31)	
s-cG/УНВ-285	30	Олеум (20 %), 150 °С	0,86	74
s-cG/УНВ-141	30	Олеум (20 %), 150 °С	0,75	67
s-cG	–	Олеум (20 %), 150 °С	1,4	84 (37)
s-cC	–	Олеум (20 %), 150 °С	1,3	84

Заключение

В ходе работы синтезированы сульфокислотные углерод-углеродные композиты состава SO₃H-карбонизованная d-глюкоза/УНВ, с массовой долей нанесенной фазы 10...50 % м.д. (d-глюкоза). Найден оптимальный состав композита (мас.д. 30 %) сочетающий высокие текстурные характеристики (>100 м²/г) и кислотность (1,2 ммоль/г) УСМ. Полученные материалы протестированы в реакции жидкофазной этерификации карбоновых кислот (уксусная, олеиновая) спиртами. Преимуществом синтезированных материалов по сравнению с образцами пиролизованного растительного сырья и карбонизованными сульфополимерами является наличие углеродного каркаса УНВ, который обеспечивает стабильные текстурные характеристики композита.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kang S., Ye J., Chang J.** Recent advances in carbon-based sulfonated catalyst: preparation and application // *International Review of Chemical Engineering*. – 2014. – Vol. 5. – P. 133–143.
2. A carbon material as a strong protonic acid / M. Hara, T. Yoshida, A. Takagaki, T. Takata, J.N. Kondo, K. Domen // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2004. – Vol. 43. – P. 2955–2958. – doi: 10.1002/anie.200453947.
3. Hydrolysis of carboxylic acid esters catalyzed by a carbon-based solid acid / Z. Fu, H. Wan, Q. Cui, J. Xie, Y. Tang, G. Guan // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2011. – Vol. 104. – P. 313–321. – doi: 10.1007/s11144-011-0348-6.
4. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel / M.-H. Zong, Z.-Q. Duan, W.-Y. Lou, T.J. Smith, H. Wu // *Green Chemistry*. – 2007. – Vol. 9. – P. 434–437. – doi: 10.1039/B615447F.
5. Towards a bio-based industry: benign catalytic esterifications of succinic acid in the presence of water / V. Budarin, R. Luque, D.J. Macquarrie, J.H. Clark // *Chemistry – A European Journal*. – 2007. – Vol. 13. – P. 6914–6919. – doi: 10.1002/chem.200700037.
6. sp³-Linked amorphous carbon with sulfonic acid groups as a heterogeneous acid catalyst / S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, S. Hayashi, M. Hara // *ChemSusChem*. – 2012. – Vol. 5. – P. 1841–1846. – doi: 10.1002/cssc.201200010.
7. Synthesis and characterization of sulfonated single-walled carbon nanotubes and their performance as solid acid catalyst / H. Yu, Y. Jin, Z. Li, F. Peng, H. Wang // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008. – Vol. 181. – P. 432–438. – doi: 10.1016/j.jssc.2007.12.017.
8. SO₃H-bearing mesoporous carbon with highly selective catalysis / S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, H. Kato, A. Tamura, H. Kondo, S. Yanagawa, S. Hayashi, M. Hara // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2011. – Vol. 143. – P. 443–450. – doi: 10.1016/j.micromeso.2011.03.028.
9. Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon / M. Okamura, A. Takagaki, M. Toda, J.N. Kondo, K. Domen, T. Tatsumi, M. Hara, S. Hayashi // *Chemistry of Materials*. – 2006. – Vol. 18. – P. 3039–3045. – doi: 10.1021/cm0605623.
10. Sulfonic-acid-functionalized porous benzene phenol polymer and carbon for catalytic esterification of methanol with acetic acid / X. Tian, L.L. Zhang, P. Bai, X.S. Zhao // *Catalysis Today*. – 2011. – Vol. 166. – P. 53–59. – doi: 10.1016/j.cattod.2010.03.082.
11. Preparation of a sulfonated activated carbon fiber catalyst with c-irradiation-induced grafting method / Q. Li, S. Chen, L. Zhuang, X. Xu, H. Li // *Journal of Materials Research*. – 2012. – Vol. 27. – P. 3083–3089. – doi: 10.1557/jmr.2012.360.
12. Sulfonated ordered mesoporous carbon as a stable and highly active protonic acid catalyst / X. Wang, R. Liu, M.M. Waje, Z. Chen, Y. Yan, N.K. Bozhilov, P. Feng // *Chemistry of Materials*. – 2007. – Vol. 19. – P. 2395–2397. – doi: 10.1021/cm070278r.
13. Preparation of poly(p-styrenesulfonic acid) grafted multi-walled carbon nanotubes and their application as a solid-acid catalyst / X.H. Zhang, Q.Q. Tang, D. Yang, W. Hua, Y.H. Yue, B.D. Wang, X.H. Zhang, J.H. Hu // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – Vol. 126. – P. 310–313. – doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.11.021.
14. Catalytic synthesis of nanosized feathery carbon structures via the carbide cycle mechanism / I.V. Mishakov, R.A. Buyanov, V.I. Zaikovskii, I.A. Streltsov, A.A. Vedyagin // *Kinetics and Catalysis*. – 2008. – Vol. 49. – P. 868–878.
15. Sulfonation of pyropolymeric fibers derived from phenol-formaldehyde resins / K.R. Benak, L. Dominguez, J. Economy, C.L. Mangun // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40. – P. 2323–2332. – doi: 10.1016/S0008-6223(02)00146-X.

SULFATED CARBON-BASE MATERIAL PREPARATION AND INVESTIGATION OF THEIR CATALYTIC ACTIVITY

Koskin A.P.¹, Gabova N.E.²

¹*Borecov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia*

²*Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia*

Carbonaceous materials with chemically grafted sulfuric acid groups (CBSA) are promising for a number of commercially important acid-catalyzed reactions (alkylation, esterification, nitration and dehydration). These materials have high textural characteristics (specific surface area and pore volume) and high-concentration acidic groups. It makes possible to use these systems as an alternative to conventional homogeneous acidic catalysts (sulfuric acid, toluenesulphonic acid) used in industry.

In this study, we investigate the CBSA preparation method which includes a step of carbon-carbon composite synthesis (preparation of d-glucose char/carbon nanofibers with the following sulfation of obtained mesoporous materials by the fuming sulfuric acid). We found an optimal ratio of the acid phase precursor (char d-glucose) and carbon nanofibers to combine high textural characteristics (100 m²/g) and a high acidity concentration (1.2 mmol/g). The synthesized materials were investigated by low-temperature nitrogen adsorption (for texture characteristics), XPS, elemental analysis and titrimetric methods. The catalytic activity was studied in the liquid-phase esterification of carboxylic acids (RCOOH + CH₃OH, R = CH₃, C₆H₁₃).

Keywords: Acid catalysis; esterification; carbon-based solid sulphonic-acid materials.

DOI: 10.17212/1727-2769-2016-2-16-25

REFERENCES

1. Kang S., Ye J., Chang J. Recent advances in carbon-based sulfonated catalyst: preparation and application. *International Review of Chemical Engineering*, 2014, vol. 5, pp. 133–143.
2. Hara M., Yoshida T., Takagaki A., Takata T., Kondo J.N., Domen K. A carbon material as a strong protonic acid. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, vol. 43, pp. 2955–2958. doi: 10.1002/anie.200453947
3. Fu Z., Wan H., Cui Q., Xie J., Tang Y., Guan G. Hydrolysis of carboxylic acid esters catalyzed by a carbon-based solid acid. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2011, vol. 104, pp. 313–321. doi: 10.1007/s11144-011-0348-6
4. Zong M.-H., Duan Z.-Q., Lou W.-Y., Smith T.J., Wu H. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel. *Green Chemistry*, 2007, vol. 9, pp. 434–437. doi: 10.1039/B615447F
5. Budarin V., Luque R., Macquarrie D.J., Clark J.H. Towards a bio-based industry: benign catalytic esterifications of succinic acid in the presence of water. *Chemistry – A European Journal*, 2007, vol. 13, pp. 6914–6919. doi: 10.1002/chem.200700037
6. Suganuma S., Nakajima K., Kitano M., Hayashi S., Hara M. sp³-Linked amorphous carbon with sulfonic acid groups as a heterogeneous acid catalyst. *ChemSusChem*, 2012, vol. 5, pp. 1841–1846. doi: 10.1002/cssc.201200010
7. Yu H., Jin Y., Li Z., Peng F., Wang H. Synthesis and characterization of sulfonated single-walled carbon nanotubes and their performance as solid acid catalyst. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, vol. 181, pp. 432–438. doi: 10.1016/j.jssc.2007.12.017
8. Suganuma S., Nakajima K., Kitano M., Kato H., Tamura A., Kondo H., Yanagawa S., Hayashi S., Hara M. SO₃H-bearing mesoporous carbon with highly selective catalysis. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, vol. 143, pp. 443–450. doi: 10.1016/j.micromeso.2011.03.028
9. Okamura M., Takagaki A., Toda M., Kondo J.N., Domen K., Tatsumi T., Hara M., Hayashi S. Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon. *Chemistry of Materials*, 2006, vol. 18, pp. 3039–3045. doi: 10.1021/cm0605623
10. Tian X., Zhang L.L., Bai P., Zhao X.S. Sulfonic-acid-functionalized porous benzene phenol polymer and carbon for catalytic esterification of methanol with acetic acid. *Catalysis Today*, 2011, vol. 166, pp. 53–59. doi: 10.1016/j.cattod.2010.03.082

11. Li Q., Chen S., Zhuang L., Xu X., Li H. Preparation of a sulfonated activated carbon fiber catalyst with γ -irradiation-induced grafting method. *Journal of Materials Research*, 2012, vol. 27, pp. 3083–3089. doi: 10.1557/jmr.2012.360
12. Wang X., Liu R., Waje M.M., Chen Z., Yan Y., Bozhilov N.K., Feng P. Sulfonated ordered mesoporous carbon as a stable and highly active protonic acid catalyst. *Chemistry of Materials*, 2007, vol. 19, pp. 2395–2397. doi: 10.1021/cm070278r
13. Zhang X.H., Tang Q.Q., Yang D., Hua W., Yue Y.H., Wang B.D., Zhang X.H., Hu J.H. Preparation of poly(p-styrenesulfonic acid) grafted multi-walled carbon nanotubes and their application as a solid-acid catalyst. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, vol. 126, pp. 310–313. doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.11.021
14. Mishakov I.V., Buyanov R.A., Zaikovskii V.I., Streltsov I.A., Vedyagin A.A. Catalytic synthesis of nanosized feathery carbon structures via the carbide cycle mechanism. *Kinetics and Catalysis*, 2008, vol. 49, pp. 868–878.
15. Benak K.R., Dominguez L., Economy J., Mangun C.L. Sulfonation of pyropolimeric fibers derived from phenol-formaldehyde resins. *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 2323–2332. doi: 10.1016/S0008-6223(02)00146-X

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ



Коскин Антон Павлович – родился в 1980 году, канд. техн. наук, научный сотрудник лаборатории исследования наноструктурированных катализаторов и сорбентов Института катализа СО РАН. Область научных интересов: твердые кислоты, гетерогенный катализ, нитрование ароматических соединений, тонкий органический синтез. Опубликовано 23 научные работы. (Адрес: 630090, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5. Email: koskin@catalysis.ru).

Koskin Anton Pavlovich (b. 1980) – Candidate of Science (Eng.), researcher, LNCSR department, Borescov Institute of Catalysis. His research interests are currently focused on solid acids, heterogeneous catalysis, aromatic nitration, fine organic chemistry. He is author of 23 scientific papers. (Address: 5, Pr. Akad. Lavrentieva, Novosibirsk, 630128, Russia. Email: koskin@catalysis.ru).



Габова Наталья Евгеньевна – родилась в 1994 году, студентка Новосибирского государственного технического университета. Область научных интересов: твердые кислоты, гетерогенный катализ, тонкий органический синтез. (Адрес: 630092, Россия, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20. Email: atashka94@mail.ru).

Gabova Natalia Evgenievna (b. 1994) – student of Novosibirsk State Technical University. Her research interests are currently focused on solid acids, heterogeneous catalysis, aromatic nitration, fine organic chemistry. (Address: 5, Karl Marx Av., Novosibirsk, 630092, Russia. Email: atashka94@mail.ru).

Статья поступила 03 июня 2016 г.
Received June 03, 2016

To Reference:

Koskin A.P., Gabova N.E. Sintez i issledovanie kataliticheskoi aktivnosti sul'fokislotnykh uglerodnykh materialov [Sulfated carbon-base material preparation and investigation of their catalytic activity]. *Doklady Akademii nauk vysshei shkoly Rossiiskoi Federatsii – Proceedings of the Russian higher school Academy of sciences*, 2016, no. 2 (31), pp. 16–25. doi: 10.17212/1727-2769-2016-2-16-25