

面粉炭基固体酸催化剂的制备与性能研究

王丽博 李会鹏* 赵 华

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部,抚顺 113000)

摘 要 以面粉为原料,经炭化、磺化制得炭基固体酸催化剂,并对其进行表征。以油酸、甲醇为原料,进行酯化反应,考察了炭化温度、炭化时间、磺化温度和磺化时间对油酸转化率的影响。结果表明:在 400℃ 下炭化 2h,130℃ 下磺化 2h,其催化活性最强,油酸转化率高达 94%。

关键词 面粉,炭化,磺化,催化剂,制备

Preparation and property of flour carbon-based solid acid catalyst

Wang Libo Li Huipeng Zhao Hua

(Chemistry and Environment Division, Liaoning Shihua University, Fushun 113000)

Abstract The flour used as the raw material, the carbon-based solid acid catalyst was got by carbonization and sulfonation, and its feature was described. Oleic acid and methanol as the raw material for esterification was investigated, inspected the influence of carbonization temperature, carbonization time, sulfonation temperature and sulfonation time on the catalytic activity. The results showed that at 400℃ carbonized 2h, at 130℃ sulfonated 2h, the catalytic activity was the strongest, the rate of oleic acid conversion was as high as 94%.

Key words flour, carbonization, sulfonation, catalyst, preparation

工业上生物柴油的生产大多使用氢氧化钠、氢氧化钾等碱性催化剂,碱性催化剂对原料油脂有着苛刻的要求,由于原料中的水分会促进酯水解生成游离脂肪酸,引起皂化反应^[1],会增加生物柴油的生产成本。对于工业生产生物柴油常用的酸性催化剂浓硫酸而言,其虽然廉价、高效,但腐蚀性强,增加了设备成本,催化剂难分离,且污染环境。

与传统的酸碱催化剂相比,固体酸催化剂绿色环保,它不会发生皂化反应,且原料廉价,减少环境污染;固体酸低腐蚀性,易回收,易分离,操作简单,能有效减少设备投资。利用绿色环保的固体酸催化生产生物柴油无疑是一条可持续发展的道路^[2]。

近年来,以糖类化合物或生物质为原料,经不完全炭化和磺化制备含磺酸基的新型固体酸催化剂,引起了人们的广泛关注^[3-7]。这类催化剂主要原料有糖、植物沥青、纺布、淀粉、秸秆、木材、油渣及甘油等。由于糖类化合物中有 sp 、 sp^2 和 sp^3 等杂化轨道,使得其结构较复杂。磺酸化炭质催化剂较稳定,磺酸基团不易流失,虽然活性不及浓硫酸,但明显高

于常见的传统固体酸催化剂^[8-11]。此外,该类催化剂无腐蚀性、成本低、环境友好,在生物柴油领域有着很强的发展潜力。

本研究以易得的面粉为原材料,通过炭化-磺化制得新型炭基固体酸催化剂,将其应用于甲醇与油酸的酯化反应,研究新型炭基固体酸催化剂的催化性能,探索其作为新型催化剂在生物柴油制备中的可行性。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

面粉,金龙鱼集团;浓硫酸,天津化工有限公司;油酸、甲醇、乙醇,国药集团化学试剂有限公司;氢氧化钾(0.1mol/L)、酚酞指示剂,实验室自制。

可编程节能型管式加热炉(LTKC-4-12A 型),杭州蓝天化验仪器厂;电子天平(FA1004B 型),上海越平科学仪器有限公司;干燥箱(DUG-90366 型),上海精宏实验设备有限公司;循环水式真空泵(SHZ-D(Ⅲ)型),巩义市予华仪器有限责任公司。

基金项目:辽宁省教育厅项目(L2014147)

作者简介:王丽博(1990-),女,硕士研究生,主要从事催化剂开发及清洁燃料生产的研究。

联系人:李会鹏。

1.2 催化剂的制备

炭化:以面粉为炭质材料,置于瓷方舟内称重,在氮气(60mL/min)保护下于管式炉中以不同温度炭化,并称重。

磺化:称取炭化物与硫酸(1g:20mL,质量体积比)置于锥形瓶中,再量取 20mL 98%浓硫酸于锥形瓶内,置于油浴锅内加热到一定温度,再称取 1g 炭化物加入到锥形瓶中,转子搅拌下反应一定时间。

洗涤:磺化结束后,自然冷却至室温后,将混合物加入到一定容量的蒸馏水中,搅拌,静置,过滤之后,用蒸馏水洗涤至滤液 pH=7,在一定温度下干燥即可得到面粉炭基固体酸催化剂。

1.3 生物柴油产率计算

通过酯化反应来检测催化剂的催化效果:称取 3g 左右的油酸,置于三口烧瓶内,按剂油比 0.07(质量比)加入催化剂,放入转子,安装回流装置,注意反应装置的气密性,待内部温度升到 70℃,按醇油比 1:10 加入甲醇,反应 7h,结束后过滤,蒸馏,滴定。

根据式(1)计算酯化率($X, \%$),其中酯化反应过程中反应前后酸值的测定按《GB/T 5530—2005 植物油脂酸值测定法》进行。

$$X = \frac{A_0 - A_T}{A_0} \quad (1)$$

式中, A_0 为初始酸值,mgKOH/g; A_T 为某一时刻的瞬时酸值,mgKOH/g。

2 结果与讨论

2.1 炭化温度对面粉炭化率的影响

炭化温度对面粉炭化率的影响如图 1 所示。由图可知,随炭化温度的升高,面粉的炭化率逐渐降低,且在 400℃前,炭化率快速降低,400℃后变化不明显。说明面粉的糖类、纤维素等化合物在炭化过程中,逐渐裂解、缩合,最终形成了一定的与炭化温度有关的稳定结构。

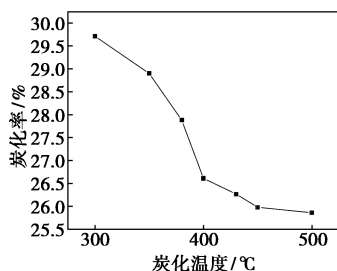


图 1 炭化温度对面粉炭化率的影响

2.2 炭化时间对试样油酸转化率的影响

为了考察炭化时间对试样油酸转化率的影响,

首先在 400℃下,分别炭化 1、2、3 和 4h,再在 130℃下磺化反应 2h,结果如图 2 所示。由图可知,随着炭化时间的延长,试样油酸转化率先升高,后降低。因此,在炭化过程中,延长恒温时间对所制各炭基催化剂的催化活性有一定影响。恒温 2h 时,制备的炭基催化剂催化油酸的转化率达到最高,为 94%。这可能是由于有利于磺酸基结合的稳定多环芳烃碳结构在较短的时间内就已经形成,进一步延长时间并不会使其发生改变。因此,最佳炭化反应时间为 2h。

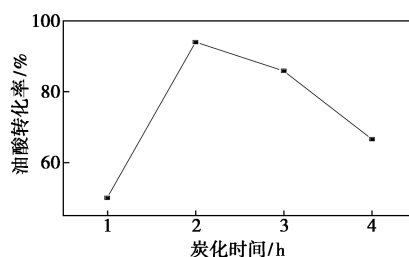


图 2 炭化时间对试样油酸转化率的影响

2.3 炭化温度对试样油酸转化率的影响

为了考察炭化温度对试样油酸转化率的影响,首先分别在 300、350、400、450 和 500℃条件下,反应 2h,再在 130℃下磺化反应 2h,结果如图 3 所示。由图可知,随着炭化温度的升高,油酸转化率先逐渐增加,并在 400℃时达到最大,为 94%。其后,随着温度的继续升高,油酸转化率迅速降低,产生这种现象的原因可能是当炭化温度在 300℃以上时,面粉中的有效成分脱水缩合形成稳定的网状稠环芳烃骨架结构,磺酸基负载的活性位点数增加,有利于磺化反应的进行。随着炭化温度的继续升高,网结构进一步加大,磺酸基负载位点数明显减少,不利于磺化反应的进行,温度过高时,所得炭化物中碳含量增多,结构变得刚性,因而活性降低^[12]。

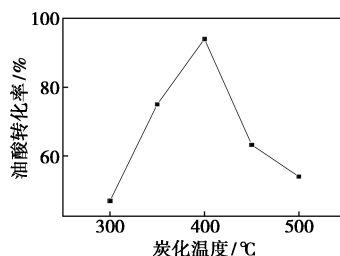


图 3 炭化温度对试样油酸转化率的影响

2.4 磺化时间对试样油酸转化率的影响

为了考察磺化时间对试样油酸转化率的影响,首先在 400℃下,炭化 2h,其后在 130℃下,分别磺化 1、1.5、2、2.5 和 3h,结果如图 4 所示。由图可

知,随磺化时间的延长,催化活性先明显升高,2h 时达到最强,此时试样的油酸转化率为 94%。随磺化时间的继续延长,催化活性迅速降低。产生这种现象的原因是由于磺化反应较为剧烈,在较短时间内可以形成较稳定的磺化产物,时间过长会有副反应产生,部分炭可能会与硫酸发生氧化反应,被炭化,降低催化剂的催化活性,反应时间过长也可能导致炭化物结构塌陷,影响其负载磺酸基团的能力。所以,制备炭基固体酸催化剂所需要的磺化时间控制在 2h 最佳。

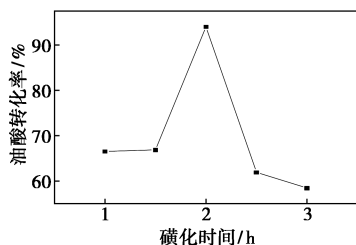


图 4 磺化时间对试样油酸转化率的影响

2.5 磺化温度对试样油酸转化率的影响

为了考察磺化温度对试样油酸转化率的影响,首先在 400℃下炭化反应 2h,随后分别在 120、130、140 和 150℃下反应 2h,结果如图 5 所示。由图可知,随着磺化温度的提高,油酸转化率先增强,并在 130℃时最高,达到 94%。这表明炭基固体酸催化剂具有很高的催化酯化反应活性,但随着磺化温度的进一步提高,其催化反应活性则有一定的降低。这种现象的原因可能是由于在磺化反应中,浓硫酸与芳香族化合物间的直接磺化反应是可逆放热亲电取代反应,所以磺化反应温度将影响磺酸基团进入芳环的位置和磺酸基团的稳定性^[13]。磺化温度较低时,生成物不稳定、易水解;磺化温度过高时,可能有氧化反应发生,使浓硫酸分解生成一部分水,从而降低了浓硫酸的浓度,不利于磺化反应的进行。因此最佳磺化温度控制在 130℃左右为宜。

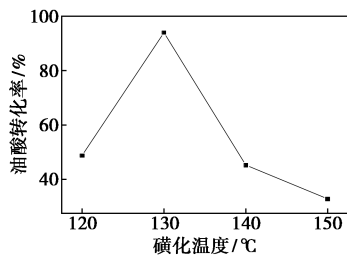


图 5 磺化温度对试样油酸转化率的影响

综上所述可知:在 400℃下炭化 2h,130℃下磺化 2h,试样的催化活性最强,油酸转化率高达 94%。

3 结语

(1)以面粉为原材料,利用炭化-磺化简单工艺。制备面粉炭基固体酸催化剂,其最佳工艺条件为炭化温度 400℃,炭化 2h,磺化温度 130℃,磺化 2h。

(2)实验原料简单易得,制备过程工艺简单,易操作,合成新型固体酸催化剂,其性能良好,反应条件温和,无有害物质产生,属于环境友好型催化剂,且其稳定性较高,易于与产物分离回收,适合作为制备生物柴油的催化剂,有着良好的应用前景。

参考文献

- [1] Canakci M, Erdil A, Arcaklioglu E. Performance and exhaust emissions of a biodiesel engine [J]. *Applied Energy*, 2006, 83 (6): 594-605.
- [2] 徐静莉, 孙国富. 固体酸催化剂在酯化反应中的应用研究进展 [J]. *林工学报*, 2001, 18(4): 87-90.
- [3] Toda M, Takagaki A, Okamura M, et al. Biodiesel made with sugar catalyst [J]. *Nature*, 2005, 433(3): 178.
- [4] Lou W Y, Zong M H, Duan Z Q. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts [J]. *Bioresour Technol*, 2008, 99(10): 8752-8758.
- [5] Zong M H, Wu H, Tan Z Y. Substantially enhancing enzymatic regioselective acylation of 1-beta-D-arabinofuranosylcytosine with vinyl caprylate by using a co-solvent mixture of hexane and pyridine [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 144(1): 75-78.
- [6] 乌日娜, 王同华, 修志龙, 等. 生物质炭基固体酸催化剂的制备 [J]. *催化学报*, 2009, 30(12): 1203-1208.
- [7] Mo X H, Lotero E, Lu C Q, et al. A novel sulfonated carbon composite solid acid catalyst for biodiesel synthesis [J]. *Catal Lett*, 2008, 123(7): 1-6.
- [8] 汪树军. X 射线衍射法对树脂炭微观结构测试分析 [J]. *炭素技术*, 2000(6): 8-12.
- [9] Hara M, Yoshida T, Takagaki A, et al. Carbon material as a strong protonic acid [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(1): 2955-2958.
- [10] Zong M H, Duan Z Q, Lou W Y, et al. Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel [J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(5): 434-437.
- [11] 任立国, 余济伟, 张晓丽, 等. 新型碳基固体酸催化剂在酯化反应中的催化性能研究 [J]. *石油炼制与化工*, 2009, 40(5): 38-42.
- [12] Okamura M, Takagaki A, Toda M, et al. Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon [J]. *Chem Mater*, 2006, 18(13): 3039-3045.
- [13] 王旭峰, 王新德, 牛学坤, 等. 高分子絮凝剂结构剖析 [J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2007, 5(3): 58-60.