

碳基固体酸催化印楝树油与甲醇的酯交换反应

江文辉¹, 文鹤林²

(1. 中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙 410083; 2. 广州合成材料研究院, 广东 广州 510665)

摘要: 制备了碳基固体酸催化剂, 用红外光谱分析、元素分析、XRD 分析和热重分析对所制备的催化剂进行了定性定量研究; 用碳基固体酸催化印楝油与甲醇的酯交换反应, 研究了相关因素对反应的影响, 用高效液相色谱法分析反应中 TG、DG、MG 和 FAME 的含量, 结果表明, 用碳基固体酸催化印楝树油与甲醇的酯交换反应非常有效, 最佳反应条件(油酯与甲醇的物质的量比率固定在 1:12)是: 催化剂用量为油酯质量的 10%, 反应温度为 120 °C, 反应时间为 8 h, 反应原料中脂肪酸质量分数不大于 10%, 水的质量分数不大于 5%, 酯交换率可达 95%。这种催化剂循环使用 10 次, 酯交换率没有下降。

关键词: 酯交换反应; 固体酸催化剂; 磺化; 印楝树油

中图分类号: TQ517.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2009)03-0046-04

Transesterification of Azadirachta Indica Oil with Methanol Catalyzed by Carbon-Based Solid Acid Catalyst

Jiang Wenhui¹, Wen Helin²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;
2. China Materials Ageing Research, Guangzhou 510665, China)

Abstract: A carbon-based solid acid catalyst was prepared and its characteristics were studied through FT-IR spectra, elemental analysis (EA), X-ray diffraction (XRD) analysis and thermogravimetric analysis (TGA). The catalyst was used in transesterification of Azadirachta indica oil with methanol, the relative factors influencing the transesterification were studied and the contents of TG, DG, MG and FAME were analyzed by HPLC analysis. The result showed that it was effective to use the carbon-based solid acid catalyst in catalyzing the transesterification of Azadirachta indica oil with methanol, and the best reaction conditions (the ratio of oil to methanol 1:12) were the ratio of catalyst to Azadirachta indica mass part 10%, the reaction temperature 120 °C, the reaction time 8 hours, the FFAs content less than 10% in Azadirachta indica oil, the water content less than 5% in Azadirachta indica oil and the ratio of transesterification was to 95%. The catalyst was reused for 10 times while the ratio of transesterification would not decrease.

Keywords: transesterification; solid acid catalyst; sulfated; azadirachta indica oil

酯交换反应常用来以植物或动物油为原料制备脂肪酸甲酯。人们对各种植物油与醇的酯交换反应作了许多研究, 如棕榈油^[1]、菜籽油^[2]、麻疯树籽油^[3]。脂肪酸甲酯是用途广泛的表面活性剂 (SAA) 原料, 可生产两大类表面活性剂, 一类是通过磺化中和生产脂

肪酸甲酯磺酸盐 (MES), 另一类是通过加氢生产脂肪酸醇。某些脂肪酸甲酯是很好的燃料油, 即生物柴油, 它是一种单烷基酯含氧清洁燃料, 具有可再生、可降解、无毒、高闪点、高十六烷值、对环境友好等优点, 是替代石油、柴油的理想燃料之一^[4]。酯交换反应通常

收稿日期: 2009-05-04

作者简介: 江文辉 (1963-), 男, 安徽泗县人, 中南大学工程师, 主要从事有机合成和精细化学品方面的研究,

E-mail: fkjwh@163.com

需要碱或酸做催化剂,碱催化剂的反应效率是酸的4 000倍^[5],但其要求反应物中各组份含量一定,且终点产品的分离困难,成本较高^[3]。因此,作为绿色化学的固体酸催化剂正受到越来越多的重视^[6]。可用于酯交换的固体酸催化剂很多,如 WO_3/ZrO_2 , SO_4/ZrO_2 , SO_4/SnO_2 等^[7]。上述固体酸催化剂都存在催化剂容易中毒、催化剂制备时需要高温煅烧等问题,Michikazu Hara等报导了一种超强质子酸的碳催化剂(以下简称磺化碳)^[8]能解决上述问题。

印楝树被联合国粮农组织等机构推荐为优先发展树种,印楝籽仁中含油率高达45%^[9],是很好的油脂原料来源。印楝树油中的主要成份是脂肪酸三甘酯,因此非常适合用作脂肪酸甲酯的原料。本文以印楝树油和甲醇为原料,用磺化碳固体酸作催化剂制备了脂肪酸甲酯,获得了比较满意的结果。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要实验材料:印楝树油(酸价为0.43,皂化值为189.04)广西瑞丰公司;甲醇(分析纯),湖南师范大学化学试剂厂;油酸(化学纯),苏州油脂厂;浓硫酸(化学纯),天津大茂试剂公司。

主要实验仪器:高压反应釜GSH-1A(威海化工机械公司);Rigaku D/max 2500 X-ray衍射仪(日本);Setaram 018124综合热分析仪(法国);VARIO EL III元素分析仪(德国);Nicolet AVATAR360 FT-IR红外光谱仪(美国);LC 2010A高效液相色谱仪(日本)。

1.2 实验方法

1.2.1 磺化碳固体酸催化剂的制备

取10 g D-葡萄糖在高纯 N_2 保护下,于400 °C条件下碳化15 h,得到未完全碳化的产物5.2 g。取体积分数为96%的浓 H_2SO_4 100 mL,加入未完全碳化的产物,于150 °C且在氮气保护条件下磺化15 h,然后冷却至室温。将冷却后的产物缓慢加入到2 000 mL水中,过滤,得到黑色固体物。用80 °C蒸馏水洗涤黑色固体物至无残留硫酸根离子,烘干,得到没有完全碳化的磺化碳固体酸。

1.2.2 印楝树油与甲醇的酯交换反应

印楝树油与甲醇的酯化反应在1 L高压釜中进行。将印楝树油、磺化碳固体酸、甲醇按计量加入高压釜,开动搅拌器,加热到指定温度开始计时。反应结束后,将反应釜快速冷却至室温。反应混合物抽滤,所得滤液静置分层,油相主要成分为脂肪酸甲酯和未反应完全的甘油酯,粗甘油相主要是甲醇和甘油,分出油相。用HPLC法测得甘油三酯(Triglycerides, TG)、甘油双酯(Diglycerides, DG)、甘油单酯(Monoglycerides, MG)、脂肪酸甲酯FAME和游离脂肪酸FFAs的含量。

1.2.3 催化剂的表征

样品的物相XRD分析 用Rigaku D/max 2500 X-ray衍射仪(日本)在 2θ 为20°~90°范围内扫描测定,步长0.1°,扫描速度为1°·min⁻¹, $\text{CuK}\alpha$ (铜靶)的工作管电压为40 kV,管电流为80 mA。

鉴定磺酸基团的存在 使用KBr压片技术,用Nicolet AVATAR360 FT-IR红外光谱仪(美国)测定。

热稳定性分析 用Setaram 018124综合热分析仪测试,升温速率为10 °C·min⁻¹。

元素分析 用VARIO EL III元素分析仪测试。

1.2.4 甘油酯及脂肪酸的分析

TG、中间产物DG、MG、FFAs及FAME的含量分析参照文献^[11],用高效液相色谱-蒸发光散射检测器测定脂肪酸和甘油酯的含量,色谱柱为Alltima C18(5 μm , 250 mm × 4.6 mm),由美国奥泰公司生产;流动相为乙腈、二氯甲烷,流速为1.00 mL·min⁻¹;进样量为20 μL ;LELSD参数:漂移管温度为70 °C, N_2 流速为1.7 L·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征结果

由Nicolet AVATAR360 FT-IR红外光谱仪扫描结果可知,在1 712 cm^{-1} 处有一强吸收峰,1 207 cm^{-1} 处有一弱吸收峰,这表明磺酸根的存在。元素分析结果表明,样品催化剂中C、H、S和O元素的质量分数分别为57.1%、1.24%、5.3%和31.2%,这进一步证实了磺酸根的存在。样品中的所有硫元素都来自于磺酸基,因此可计算出磺酸基团的含量为13.41%,进一步计算得每1 g样品中含 H^+ 1.66 mmol;这与通过酸碱中和滴定法确定的催化剂的酸值(每1 g样品中含 H^+ 1.62 mmol)基本相符。X-ray衍射分析表明,存在C(002)弱衍射峰($2\theta=10^\circ\sim 30^\circ$)和C(004)弱衍射峰($2\theta=35^\circ\sim 50^\circ$),这说明样品磺化碳固体酸的结构为无定形碳^[10]。

2.2 反应条件对酯交换率的影响

朱华平^[11]等人研究了油酯与甲醇的酯交换反应的各项影响因素,其显著性的排列顺序从大到小为:催化剂用量>反应温度>反应时间>醇油比(物质的量)。催化剂用量的影响最为显著,反应温度和反应时间的影响相当,醇油比大于6:1以后,甲醇量的影响不很明显。因此,为了确保甲醇在较高的反应温度下与印楝树油的有效接触,本实验把醇油比固定在12:1,并把反应釜的压力控制在稍大于甲醇的饱和蒸汽压,研究催化剂用量、反应温度、反应时间对酯交换率的影响。

2.2.1 磺化碳固体酸催化剂用量的影响

在反应温度为120 °C,醇与酸的物质的量之比为12:1,反应时间为8 h的条件下,考察了催化剂用量对酯转化率的影响,结果如图1所示。

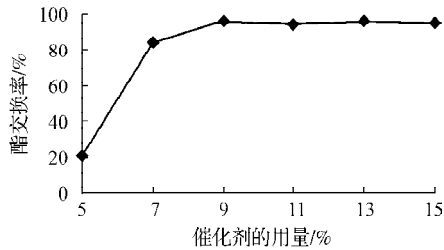


图1 催化剂用量对酯交换率的影响

Fig. 1 Influence of consumption of catalyst

由图1可看出, 催化剂用量较少时, 其提供的活性中心较少, 酯交换率较低。随着其用量的增加, 酯交换率逐渐增大; 但用量超过10%后, 酯交换率几乎没有变化, 这说明此时反应受热力学控制, 酯交换率很难提高。因此催化剂的最佳用量为油重的10%。

2.2.2 反应温度的影响

在醇与油的物质的量之比为12:1, 催化剂用量为油重的10%, 反应时间为8h的条件下, 考察了反应温度对酯交换率的影响, 结果如图2所示。由图2可看出, 随着反应温度的提高, 酯交换率迅速增加。这主要是因为随着反应温度的升高, 除动力学因素外, 反应体系的粘度降低, 反应物之间的接触更加充分, 促进了反应的进行, 使得酯交换率增加。但从图2中还可看出, 当温度达到100℃后, 继续升温, 酯交换率基本上变化不大。100℃是拐点, 因此最佳温度应比拐点温度稍高为宜, 确定为120℃。

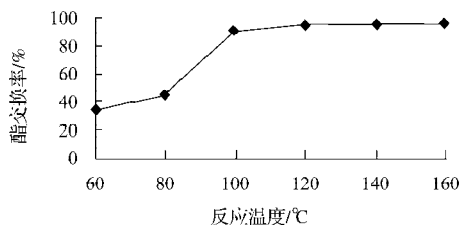


图2 反应温度对酯交换率的影响

Fig. 2 Influence of reaction temperature

2.2.3 反应时间的影响

在反应温度为120℃, 醇与油的物质的量之比为12:1, 催化剂用量为油重的10%的条件下, 考察了反应时间对酯交换率的影响, 结果如图3所示。

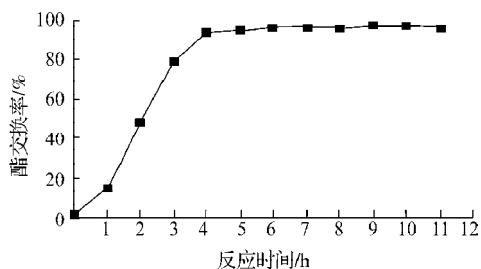


图3 反应时间对酯交换率的影响

Fig. 3 Influence of reaction hour

由图3可看出, 随着反应时间的增加, 在反应的

最初半小时内几乎没有酯交换反应, 1h后酯交换率逐渐增大, 这是因为磺化碳催化剂的催化效应需要在催化剂膨胀后才能发挥作用。酯交换反应在8h后达到最高的转化率。继续延长反应时间, 酯化率维持不变, 因此最佳的反应时间为8h。

2.2.4 最佳反应条件下的实验

印楝树脂与甲醇进行反应的各项分析结果见表1, 表中的数据是在最佳的反应条件下, 即是在反应温度为120℃, 醇油物质的量比为12:1, 催化剂用量为油质量的10%, 反应时间为8h的反应条件下得到的。由表中的数据可知, 反应物中的大部分三甘酯进行了酯交换, 反应后的物料中只含有5.34%的TG, 而DG和MG的含量在反应前后基本上没变化, 因此可认为三甘酯通过酯交换反应全部转化成了脂肪酸甲酯, 其酯交换率为95.44%。

表1 最佳反应条件下各原料和产物组分

Tab. 1 Contents of raw charge and products under the best reaction condition

物料	各物质的质量分数/%				
	TG	DG	MG	ME	FFA
原料	97.86	0.19	0.08	0.00	0.75
产物	5.34	0.21	0.12	95.6	0.93

2.2.5 游离脂肪酸和水对酯交换反应的影响

一般油脂与甲醇进行酯交换反应在使用碱催化剂时都要对原料进行预处理, 以除去其中的脂肪酸, 使其质量分数低于1%^[11], 否则脂肪酸会造成催化剂失活。由于油酸是印楝树油中主要的脂肪酸之一, 为了考察脂肪酸对催化剂的作用, 向印楝树油原料中添加油酸含量的方式来考察脂肪酸含量对反应的影响。由表2可看出, 油酸的质量分数增加到10%时, 对印楝树油与甲醇的酯交换反应基本没有影响。因此, 用磺化碳固体酸作印楝树油与甲醇反应时的催化剂, 对原料印楝树油中脂肪酸含量的要求不高, 甚至可以使用粗油。

表2 反应原料中油酸含量对酯交换率的影响

Tab. 2 Effect of content of oleic acid on transesterification ratio

油酸的质量分数/%	1	5	10
酯交换率/%	95.08	94.30	95.65

在使用无机酸和固体酸作催化剂时, 水的质量分数需要控制在0.5%以下, 过多的水会使无机酸的浓度降低, 催化活性也就受到影响; 固体酸通常在表面有很多的孔洞, 会吸附水分子, 因此, 过多的水含量对催化活性也有很大的影响。笔者用磺化碳固体酸作印楝树油的酯化催化剂, 添加不同量的水进行印楝树油与甲醇的酯交换反应, 考察水的影响, 结果见表3。由

表3可知, 水的质量分数在5%以下时, 酯交换率基本上没有受到影响, 酯交换率有些微变化, 可能是分析误差造成的, 因此笔者认为, 水的质量分数在5%以下时, 酯交换率没有受到影响。因此, 用磺化碳固体酸催化剂印楝树油与甲醇反应时, 对原料中水含量的要求也是很宽松的。

表3 反应原料中水含量对酯交换率的影响

Tab. 3 Effect of content of water on transesterification ratio

水的质量分数 /%	0.5	2	5
酯交换率 /%	95.4	95.3	95.7

2.2.6 磺化碳固体酸催化剂的稳定性

用热重分析检测了磺化碳固体酸催化剂在不同温度下的稳定性, 样品在270℃时, 重量损失不到5%, 270℃后有较大的重量损失; 因此, 磺化碳固体酸催化剂适合在小于270℃的温度下反应。把磺化碳固体酸催化剂放在100℃的沸水中10h, 真空干燥, 用酸—碱滴定法测酸的量, 结果显示磺化碳固体酸的酸性基本没有减弱, 可知水热稳定性良好。用这种催化剂进行催化印楝树油与甲醇在120℃下进行酯交换反应, 催化剂重复使用10次仍未见酯交换率下降。

3 结论

1) 用D-葡萄糖为原料制备了磺化碳固体酸催化剂。这种催化剂有良好的热稳定性和高温下的催化活性, 即使被100℃高温蒸煮10h后, 其酸的强度仍然没有损失。

2) 用磺化碳固体酸作催化剂, 印楝树油与甲醇(油醇的物质的量之比为1:12)进行酯交换反应的最佳条件是催化剂的质量分数为油的质量的10%, 反应温度为120℃, 反应时间为8h, 反应后的酯交换率为95%。这种催化剂允许反应物中有较高的脂肪酸和水含量, 且回收再用10次仍具有较强的催化活性, 酯交换率仍保持在95%左右。

参考文献:

[1] Choo Yuenmay. Transesterification of Palm Oil: Effect of Reaction Parametres[J]. Journal of Oil Palm Research, 2004, 16(2): 1-11.

- [2] Dora E, Lope Z, James G, et al. Esterification and Transesterification Using Modified-Zirconia Catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2008, 339: 76-83.
- [3] 刘 晔, 杨 浩, 余珠花, 等. 用于麻疯树籽油醇解的CaO/MgO固体碱催化剂的制备[J]. 粮油加工, 2006(12): 47-49. Liu Ye, Yang Hao, She Zhuhua, et al. Preparation of Cao/Mgo Solid Base Catalyst for Methanolysis of Jatropha Curcas L. Seed Oil to Produce Biodiesel[J]. Cereals and Oils Processing, 2006(12): 47-49.
- [4] Lotero Edgar, Goodwin James G, Bruce David A, et al. The Catalysis of Biodiesel Synthesis[J]. Catalysis, 2006, 19: 41-83.
- [5] Fukuda H, Kondo A, Noda H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils[J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2001, 92: 405.
- [6] James H. Clark Solid Acids for Green Chemistry[J]. Acc. Chem. Res., 2002, 35: 791-797.
- [7] Satoshi F, Hiromi M, Kazushi A. Biodiesel Fuel Production with Solid Superacid Catalysis in Fixed Bed Reactor under Atmospheric Pressure[J]. Catalysis Communications, 2004, 5(12): 721-723.
- [8] Michikazu Hara, Takermi Yoshida, Atsushi Takagaki I, et al. A Carbon Material as a Strong Protonic Acid[J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43: 2955-2958.
- [9] 罗喜荣, 杨 军. 印楝籽油脂肪酸组成的分析[J]. 中国油脂, 2002, 27(4): 78. Luo Xirong, Yang Jun. Analysis of Fatty Acids in Azadirachta Indican Seed Oil[J]. China Oils and Fats, 2002, 27(4): 78.
- [10] 刘 涛, 尹春华, 谭天伟. 高效液相色谱-蒸发光散射检测器测定脂肪酸和甘油酯的含量[J]. 中国油脂, 2005, 32(9): 52-55. Liu Tao, Yin Chunhua, Tan Tianwei. Determination of Free Fatty Acids and Glycerides by HPLC with Evaporative Light-Scatter Detector[J]. China Oils and Fats, 2005, 32(9): 52-55.
- [11] 朱华平, 吴宗斌, 陈元雄, 等. 固体超强碱氧化钙催化制备生物柴油及其精制工艺[J]. 催化学报, 2006, 27(5): 391-396. Zhu Huaping, Wu Zongbin, Chen Yuanxiong, et al. Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(5): 391-396.

(责任编辑: 廖友媛)