

双酸位分子筛的制备及催化合成单癸酸甘油酯

蔡城辉, 范明明, 张萍波

(江南大学 化学与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要:为了制备适用于催化合成单癸酸甘油酯(GMC)的催化活性高、重复利用性强以及热稳定性好的固体酸催化剂,以钛酸四丁酯为钛源、正硅酸乙酯为硅源,采用软模板法在酸性条件下合成Ti-SBA-15,再通过有机接枝的方法引入磺酸基团,制备了同时含有Bronsted酸位点和Lewis酸位点的介孔分子筛催化剂Ti-SBA-15-SO₃H。采用XRD、FT-IR、Py-IR、BET、EDS等表征手段对该催化剂的表面结构、化学键、酸性位点及酸量、孔道结构、元素分布进行评价,对总酸量进行了测定。以甘油与癸酸酯化合成GMC反应作为探针反应,考察了介孔分子筛催化剂的催化活性。结果表明,Ti的掺入为介孔分子筛提供了Lewis酸位点,引入的磺酸基团增加了介孔分子筛的Bronsted酸位点,同时所制得的Ti-SBA-15-SO₃H保留了SBA-15原有表面和孔道结构。该催化剂在反应时间5 h、反应温度150℃、甘油与癸酸物质的量比4:1、催化剂用量4%(以总反应物质量计)的条件下,癸酸转化率接近98%,GMC收率达78%以上。该催化剂在循环使用4次之后,GMC收率仍高于70%。制备得到的双酸位分子筛催化剂催化活性高、重复利用性强、热稳定性好,适用于催化合成GMC。

关键词:介孔分子筛;双酸位;Ti-SBA-15-SO₃H;酯化反应;单癸酸甘油酯

中图分类号:TQ426; TQ644 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2022)12-0119-07

Preparation of molecular sieves with double - acid active sites and catalytic synthesis of glycerol monodecanoate

CAI Chenghui, FAN Mingming, ZHANG Pingbo

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

Abstract: In order to prepare solid acid catalyst with high catalytic activity, strong reusability and good thermal stability for the catalytic synthesis of glycerol monodecanoate (GMC), with tetrabutyl titanate as titanium source and tetraethyl orthosilicate as silicon source, Ti-SBA-15 was synthesized under acidic conditions by soft template method, and sulfonic acid group was introduced by organic grafting. Finally, a mesoporous molecular sieve catalyst Ti-SBA-15-SO₃H containing both Bronsted and Lewis acid sites was successfully prepared. The surface structure, chemical bonds, acidic sites and acidity, pore structure and element distribution of the catalyst were characterized by XRD, FT-IR, Py-IR, BET and EDS. The total acidity was determined. The catalytic activity of mesoporous molecular sieve catalysts was investigated by using the esterification of glycerol with capric acid to prepare GMC as a probe reaction. The results showed that Ti doping provided Lewis acid sites for mesoporous molecular sieves, and the introduction of sulfonic acid groups increased the Bronsted acid sites of mesoporous molecular sieves. At the same time, the prepared Ti-SBA-15-SO₃H retained the original surface and pore structure of SBA-15. With Ti-SBA-15-SO₃H as the catalyst, under the conditions of reaction time 5 h, reaction

temperature 150℃, molar ratio of glycerol to capric acid 4:1 and catalyst dosage 4% (based on total reactants mass), the conversion rate of capric acid was close to 98%, and the yield of GMC was over 78%. After the catalyst was recycled 4 times, the GMC yield was still higher than 70%. The

收稿日期:2021-09-15;修回日期:2022-07-20

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21978112)

作者简介:蔡城辉(1997),男,硕士研究生,研究方向为油脂化工(E-mail)cch0806123@126.com。

通信作者:范明明,教授,博士(E-mail)fanmm2000@126.com。

prepared molecular sieve catalyst with double - acid active sites has high catalytic activity, strong reusability and good thermal stability, and is suitable for the catalytic synthesis of GMC.

Key words: mesoporous molecular sieve; double - acid active sites; Ti - SBA - 15 - SO₃H; esterification; glycerol monodecanoate

单甘油酯是分子中具有亲水与疏水基团的乳化剂和非离子型表面活性剂,由于其优异的乳化、稳定、调理和塑化性能,被广泛应用于食品、医药、化妆品等工业^[1]。与长碳链单甘油酯相比,中碳链单甘油酯具有更优的乳化性、稳定性和抑菌性,其中单癸酸甘油酯(GMC)表现出高活性和低毒性,且对食源型病原体具有抑制作用,从而被广泛研究^[2-4]。

GMC的合成方法有酯化法、基团保护法、酶催化合成法、缩水甘油法、环氧氯丙烷法、醇解反应法等^[5]。其中,酯化法最为便捷与高效,因而得到了广泛使用。用于酯化反应的催化剂通常为酸催化剂,虽然均相酸催化剂催化活性高,但其具有较强的腐蚀性与污染性,不利于应用到工业生产中。因此,开发一种低腐蚀性、绿色环保、易于分离回收且能安全高效催化制备 GMC 的非均相酸催化剂,具有重要的意义^[6]。目前,非均相酸催化剂主要包括沸石型分子筛、杂多酸、碳基固体酸、磺酸化介孔二氧化硅、磺酸型离子交换树脂等^[7]。

介孔二氧化硅比表面积大、相对密度低,具有良好的吸附性和水热稳定性,常作为不同催化剂的载体,但其本身并无催化活性。近年来,为提高介孔材料的酸活性,通常向介孔材料中掺入金属杂原子从而引入 Lewis 酸位点^[8]。又由于介孔二氧化硅具有丰富的表面硅烷醇基以及可调的孔隙率和形貌,保证了其易于被磺酸基团功能化,从而引入 Bronsted 酸位点^[9]。经磺酸功能化的介孔二氧化硅可作为新型非均相酸催化剂用于 GMC 的制备。

本文以正硅酸乙酯为硅源、钛酸四丁酯为钛源,通过软模板法将金属 Ti 掺入 SBA - 15(介孔二氧化硅)分子筛中,制备了具有 Lewis 酸位点的 Ti - SBA - 15,并通过嫁接法,将磺酸基团与 Ti - SBA - 15 接枝,制备了具有双酸位点的 Ti - SBA - 15 - SO₃H,对其进行了一系列表征。将该催化剂用于催化甘油与癸酸制备单癸酸甘油酯的酯化反应,并对反应条件进行优化,以期提高催化剂的催化性能及重复利用性。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1.1.1 原料与试剂

钛酸四丁酯、乙酰丙酮、正硅酸乙酯、环己烷、乙

腈,分析纯,探索集团化学试剂有限公司;3 - 巯丙基三乙氧基硅烷、聚环氧乙烷 - 聚环氧丙烷 - 聚环氧乙烷(P123),分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司;甲苯、盐酸(36% ~ 38%)、过氧化氢(30%)、甘油、癸酸、正己烷,分析纯,国药集团试剂有限公司;蒸馏水,江南大学蒸馏水厂。

1.1.2 仪器与设备

HWCL - 3 集热式恒温加热磁力搅拌器,上海力辰邦西仪器科技有限公司;ICEN - 24 离心机,上海卢湘仪仪器有限公司;KSL - 1200X 箱式高温烧结炉,合肥科晶材料技术有限公司;SHZ - D(III)循环水式多用真空泵,上海秋佐科学仪器有限公司;202 - 0AB 型电热恒温干燥箱,天津市斯特仪器有限公司;F - 030S 超声清洗机,深圳福洋科技集团有限公司;YP1002N 电子天平,上海仪器仪表有限公司;D8 型 X 射线衍射(XRD)仪,德国 Bruker 有限公司;Nicolet iS5 吡啶红外光谱(Py - IR)仪、Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱(FT - IR)仪,美国赛默飞世尔科技公司;ASAP2020 全自动型比表面积与微孔防腐物理吸附分析(BET)仪,上海麦克默瑞提克有限公司;Apollo XLT SDD X 射线透射电镜能谱(EDS)仪,美国 EDAX 公司;Nexis GC - 2030 气相色谱仪,日本岛津公司。

1.2 实验方法

1.2.1 双酸位分子筛催化剂的制备

以 P123 为模板剂、钛酸四丁酯为钛源、正硅酸乙酯为硅源,在酸性条件下合成 Ti - SBA - 15。具体步骤:称取 5 g P123 与 116.29 g 蒸馏水、29.13 g 盐酸混合,在 35 °C 水浴中搅拌 1.5 h 使 P123 完全溶解,然后加入 30.69 g 正硅酸乙酯,同时将乙酰丙酮和钛酸四丁酯按物质的量比 3:5 快速加入到混合溶液中,剧烈搅拌 8 min 后,静置 24 h^[10]。然后,将混合液装入带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中,再将反应釜放入 100 °C 的烘箱内静置晶化 24 h,待冷却后取出,用蒸馏水洗涤 3 次并抽滤,在 80 °C 下干燥过夜后得到原粉 Ti - SBA - 15。将该样品置于高温烧结炉内以 1 °C/min 的速率升温至 550 °C,然后在此温度下焙烧 6 h,得到介孔分子筛 Ti - SBA - 15。同时按上述方法,在不添加钛源的情况下,制备

SBA-15。

通过3-巯丙基三乙氧基硅烷与介孔分子筛上丰富的硅烷醇基接枝,然后经 H_2O_2 氧化得到Ti-SBA-15- SO_3H 。具体步骤:将1 g Ti-SBA-15溶解在25 mL的甲苯中,超声处理15 min,然后加入1 g 3-巯丙基三乙氧基硅烷,在100℃下反应24 h。待反应结束后,反复抽滤、洗涤3次,再将其放入80℃的烘箱内干燥过夜,得到Ti-SBA-15-SH^[11]。取1 g Ti-SBA-15-SH溶解在10 mL 30%的 H_2O_2 中,室温下搅拌12 h,然后抽滤、洗涤,在80℃下干燥过夜得到Ti-SBA-15- SO_3H 。

1.2.2 催化剂催化合成单癸酸甘油酯

在装有温度计、冷凝回流管、分水器的三口烧瓶内进行Ti-SBA-15- SO_3H 催化甘油与癸酸的酯化反应。具体步骤:取一定量的甘油、癸酸及催化剂加入三口烧瓶内,以环己烷(环己烷与癸酸体积比1:2)为带水剂,在一定温度下反应一定时间后,以7 000 r/min离心12 min分离催化剂与产物。

参照GB/T 9104—2008测定原料与产物酸值,通过酸值计算癸酸转化率;使用气相色谱仪测定单、二、三甘油酯选择性^[12]。按下式计算单、二、三甘油酯收率(Y)。

$$Y = \alpha \times a \quad (1)$$

式中: α 为癸酸转化率; a 为单、二、三甘油酯选择性。

1.2.3 催化剂的回收及重复利用

向1.2.2中分离出的催化剂中加入正己烷,在28 kHz的超声清洗机中超声15 min,再以7 000 r/min离心10 min除去正己烷,用去离子水洗涤,重复3次,100℃下干燥过夜,得到的介孔分子筛再次用于催化甘油与癸酸的酯化反应,测定癸酸转化率和GMC收率。

1.2.4 催化剂表征

采用D8型X射线衍射仪分析介孔分子筛的结构,分析条件:Cu-K α 靶($\lambda=0.1546$ nm),陶瓷型X光管,光管功率2.2 kW,扫描步长0.02°,扫描角度0~80°(2θ),扫描角速度0.8(°)/min。采用Nicolet iS10傅里叶变换红外光谱仪测定介孔分子筛的官能团及化学键结构,采用KBr压片法制样,扫描波数为450~4 000 cm^{-1} 。采用Nicolet iS5吡啶红外光谱仪检测介孔分子筛的酸性位点及酸量。采用ASAP2020全自动比表面积及微孔防腐物理吸附分析仪检测介孔分子筛的比表面积、孔容和孔径。采用Apollo XLT SDD X射线透射电镜能谱仪分析介孔分子筛元素组成及含量。

1.2.5 总酸量的测定

由于Ti-SBA-15- SO_3H 在350℃下开始分解出具有腐蚀性的气体,会造成检测设备的损坏,导致所测数据不具有参考性,故本研究采用氢氧化钠间接滴定法检测介孔分子筛的总酸量^[13]。取1 g介孔分子筛加入到200 mL 0.1 mol/L的氯化钠标准溶液中,室温下搅拌12 h,经抽滤得到滤液。用0.1 mol/L的氢氧化钠标准溶液对滤液滴定至中性,按下式计算介孔分子筛总酸量。

$$H_A = \frac{C \times V \times 1\ 000}{m} \quad (2)$$

式中: H_A 为总酸量, $\mu mol/g$; C 为氢氧化钠浓度, mol/L; V 为氢氧化钠消耗量, mL; m 为介孔分子筛质量, g。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD分析

图1为SBA-15、Ti-SBA-15- SO_3H 以及不同Si与Ti物质的量比的Ti-SBA-15小角度和广角度的XRD图。

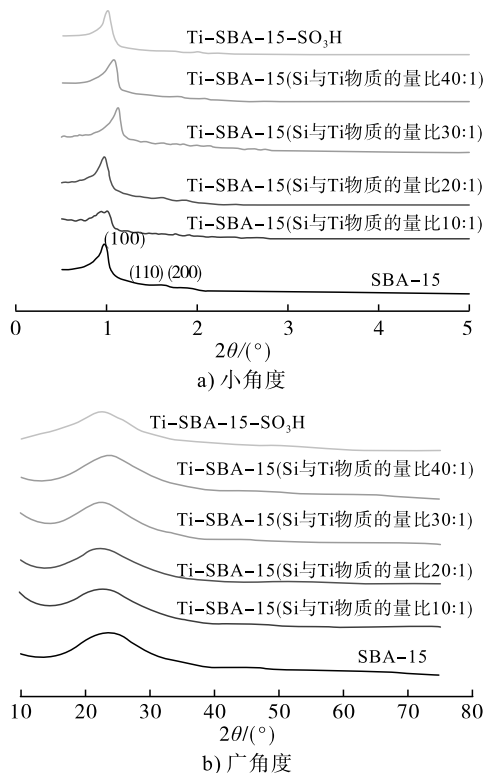


图1 催化剂的XRD谱图

由图1a可知:SBA-15在 2θ 为0.98°具有高强度的衍射峰,在 2θ 为1.62°、1.90°具有低强度的衍射峰,这3个峰分别代表d100、d110和d200平面,是典型的六方有序介孔材料的特征^[14]。SBA-15经掺入Ti元素及接枝磺酸基团后的标准结构不发

生改变,特别是 Si 与 Ti 物质的量比超过 20:1 后, SBA-15 的六边形对称结构基本无变化,因此选择以 Si 与 Ti 物质的量比为 20:1 进行介孔分子筛的制备。由图 1b 可知,所有样品在 2θ 为 24° 附近具有强衍射峰,这个峰表示样品中存在无定型二氧化硅相。综上所述,初步判定所制备的 Ti-SBA-15-SO₃H 催化剂具有六方有序介孔材料的特征。

2.1.2 FT-IR 分析

图 2 为 Ti-SBA-15 和 Ti-SBA-15-SO₃H 的 FT-IR 曲线。

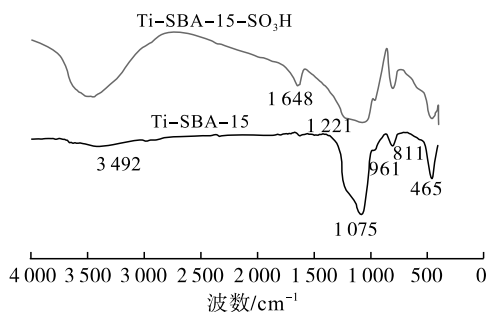
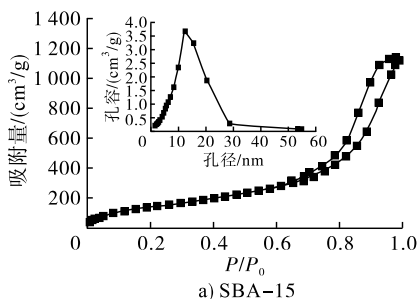


图 2 催化剂的 FT-IR 曲线

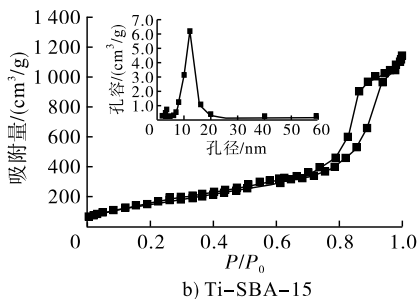
从图 2 可知:Ti-SBA-15 曲线上 465 cm^{-1} 处的吸收峰是 Si-O 的弯曲振动, 811 cm^{-1} 和 1075 cm^{-1} 处的吸收峰分别是 Si-O-Si 的对称振动吸收峰以及反对称振动吸收峰^[15], 961 cm^{-1} 处归属为 Ti 元素掺入后的 Si-O-Ti 不对称振动吸收峰, 3492 cm^{-1} 处的吸收峰表明硅烷表面羟基以及物理吸附水的存在;Ti-SBA-15-SO₃H 曲线上含有 Ti-SBA-15 的所有特征峰,另外在 1221 cm^{-1} 处的微弱吸收峰是 S=O 在磺酸基团上的对称伸缩吸收峰, 1648 cm^{-1} 处的强吸收峰是磺酸基团与表面羟基形成共价键时吸附的水分子振动峰^[16],说明磺酸基团成功接枝在介孔材料上。

2.1.3 Py-IR 分析

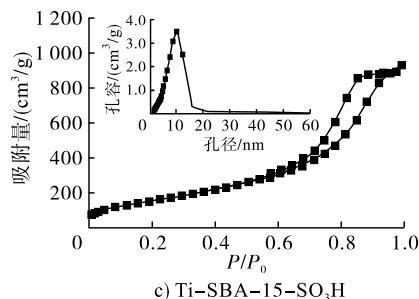
图 3 为 Ti-SBA-15 与 Ti-SBA-15-SO₃H 的



a) SBA-15



b) Ti-SBA-15

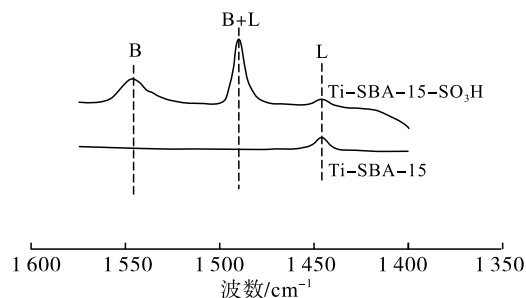


c) Ti-SBA-15-SO₃H

图 4 催化剂的 BET 曲线

由图 4 可知,所有样品在 P/P_0 为 $0.8 \sim 1.0$ 内由于氮气的毛细凝聚而具有典型的 IV 等温线以及 H1 磁滞回线,这些都是介孔材料具有均一孔径与高

有序度的特征^[18]。另外,SBA-15、Ti-SBA-15、Ti-SBA-15-SO₃H 的窄孔径分布分别在 $5 \sim 30\text{ nm}$ 、 $5 \sim 15\text{ nm}$ 、 $5 \sim 15\text{ nm}$,说明 Ti 的掺入与磺酸基团



注:B. Bronsted 酸位点;L. Lewis 酸位点

图 3 催化剂的 Py-IR 曲线

表 1 催化剂外表面酸性位点及酸量 $\mu\text{mol/g}$

样品	Bronsted 酸量	Lewis 酸量	总酸量
Ti-SBA-15	0	63.55	63.55
Ti-SBA-15-SO ₃ H	261.57	39.54	301.11

由图 3 可知:在 Ti-SBA-15 曲线上,在 1446 cm^{-1} 处具有 Lewis 酸位点,由于纯 SBA-15 不具有酸性位点^[17],故可证明 Ti 元素的成功掺入;在 Ti-SBA-15-SO₃H 曲线上,存在微弱的 Lewis 酸位点,同时在 1546 cm^{-1} 处显现出 Bronsted 酸位点的强峰,证明了磺酸基团的成功接枝,这与 FT-IR 分析的结果一致。

由表 1 可知:在掺入 Ti 之后,Ti-SBA-15 具有微弱的 Lewis 酸性;而 Ti-SBA-15-SO₃H 中不仅含有 Lewis 酸,还含有强的 Bronsted 酸,总酸量为 Ti-SBA-15 的 4.74 倍,说明该催化剂在 Bronsted 酸和 Lewis 酸的协同效应下具有更强的催化能力。

2.1.4 BET 分析

图 4 为 SBA-15、Ti-SBA-15、Ti-SBA-15-SO₃H 的 BET 曲线。SBA-15、Ti-SBA-15 和 Ti-SBA-15-SO₃H 的比表面积、孔容和平均孔径见表 2。

成功接枝均会导致介孔材料孔径减小。

表2 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径

样品	比表面积/ (m^2/g)	孔容/ (cm^3/g)	平均孔径/ nm
SBA-15	595.615	1.761	12.788
Ti-SBA-15	570.402	1.713	12.091
Ti-SBA-15-SO ₃ H	492.895	1.270	10.235

由表2可以看出,Ti的掺入与磺酸基团的接枝使介孔材料的比表面积、孔容和平均孔径均减小,这

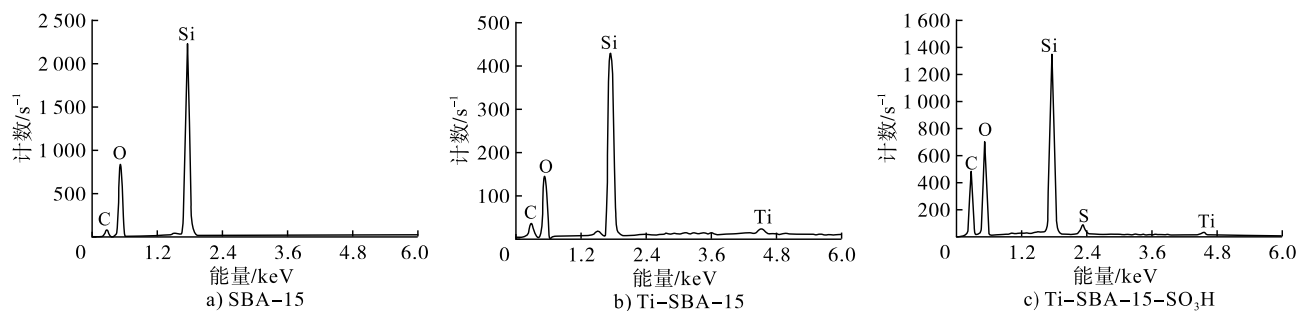


图5 催化剂的EDS分析图

表3 催化剂的元素含量

样品	C	O	Si	Ti	S
SBA-15	10.38	52.78	36.84	-	-
Ti-SBA-15	25.85	48.31	23.87	1.97	-
Ti-SBA-15-SO ₃ H	42.84	42.99	13.06	0.36	0.77

由图5a可知,SBA-15只含有Si、O以及少量C元素,这与纯硅质SBA-15的结果一致。由图5b与表3可知,相较于SBA-15,Ti-SBA-15的C元素含量增加,并且检测到Ti元素,这说明Ti元素的成功掺入,根据质量换算,实际的Si与Ti物质的量比为20.74:1,可能Ti元素在掺入过程中未完全水解。由图5c与表3可知,相较于Ti-SBA-15,Ti-SBA-15-SO₃H的C元素含量增加,检测到S元素的存在,充分说明了磺酸基团的成功接枝。

2.2 总酸量分析

Ti-SBA-15、Ti-SBA-15-SO₃H的总酸量见表4。结合表4与图3可知,Ti-SBA-15只含有Lewis酸,总酸量为121 $\mu\text{mol}/\text{g}$,Ti-SBA-15-SO₃H中Bronsted酸与Lewis酸的总酸量为592 $\mu\text{mol}/\text{g}$ 。两者的总酸量比值为4.89,这与Py-IR分析的结果(4.74)接近,说明了所测酸量结果的有效性。

表4 介孔分子筛的总酸量

样品	总酸量/ ($\mu\text{mol}/\text{g}$)
Ti-SBA-15	121
Ti-SBA-15-SO ₃ H	592

可能是部分钛化合物与磺酸基团堵塞了孔通道所致。再综合Py-IR分析的结果可知,该方法不仅可以增强介孔材料酸活性,而且基本保留了介孔材料的原有结构^[19]。

2.1.5 EDS分析

图5为SBA-15、Ti-SBA-15、Ti-SBA-15-SO₃H的EDS分析图。表3为SBA-15、Ti-SBA-15和Ti-SBA-15-SO₃H的元素含量。

2.3 Ti-SBA-15-SO₃H的催化合成反应

2.3.1 反应时间的影响

通常在一定限度下,反应时间的延长有利于化学反应的正向进行。在反应温度160 $^{\circ}\text{C}$ 、催化剂用量4% (以总反应物质量计,下同)、甘油与癸酸物质的量比4:1条件下,考察反应时间对癸酸转化率与单、二、三甘油酯收率的影响,结果如图6所示。

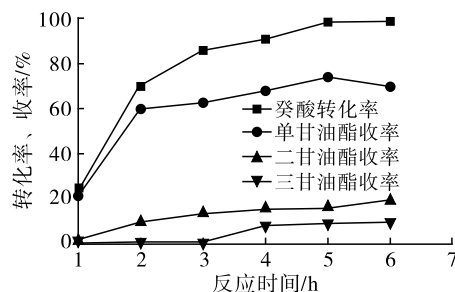


图6 反应时间对癸酸转化率与单、二、三甘油酯收率的影响

从图6可以看出:随反应时间的延长癸酸转化率先增加后趋于平衡;随着反应时间从1 h延长到5 h,单甘油酯(GMC)收率从20.98%递增到73.62%,之后继续延长反应时间易增加副产物的选择性,导致GMC收率降低。因此,将5 h作为较佳的反应时间。

2.3.2 反应温度的影响

通常情况下,反应温度的升高能增加反应物的动能,从而增加活性位点上的化学吸附数量以及反应物分子之间的有效相互作用,促使化学反应速率的提高。在反应时间5 h、催化剂用量5%、甘油与癸酸物

质的量比 4:1 条件下,考察反应温度对癸酸转化率与单、二、三甘油酯收率的影响,结果如图 7 所示。

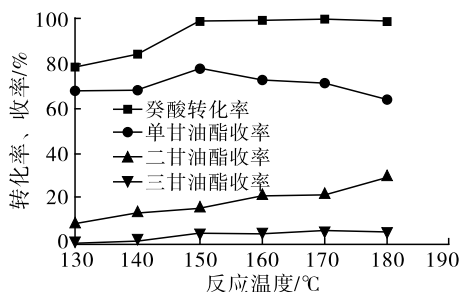


图 7 反应温度对癸酸转化率与单、二、三甘油酯收率的影响

从图 7 可以看出:癸酸转化率随着反应温度的升高而显著增加;而 GMC 收率由 130 °C 时的 67.78% 增加到 150 °C 时的 77.24%,之后再降到 180 °C 时的 63.56%,说明过高的反应温度容易使 GMC 向二甘油酯和三甘油酯继续转化。因此,将 150 °C 作为较佳的反应温度。

2.3.3 催化剂用量的影响

通常情况下,固体酸催化剂可提供有效的酸性位点,具有降低反应活化能,提高活化分子数的作用。在反应时间 5 h、反应温度 150 °C、甘油与癸酸物质的量比 5:1 条件下,考察催化剂用量对癸酸转化率与单、二、三甘油酯收率的影响,结果如图 8 所示。

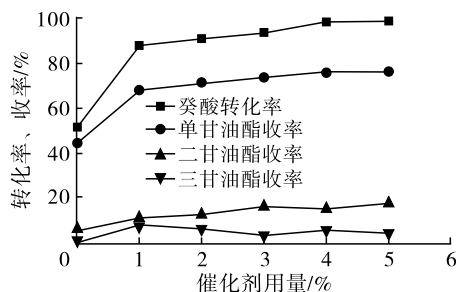


图 8 催化剂用量对癸酸转化率与单、二、三甘油酯收率的影响

从图 8 可以看出:随着催化剂用量的增加,癸酸转化率持续增加;而 GMC 收率由不添加催化剂时的 44.88% 增加到催化剂用量为 4% 时的 76.07%,之后再降到催化剂用量为 5% 时的 75.90%,这是由于过多的催化剂会导致深度酯化反应的继续发生。因此,将 4% 作为合适的催化剂用量。

2.3.4 甘油与癸酸物质的量比的影响

在甘油与癸酸反应的体系中,甘油与癸酸物质的量比是重要的考察因素之一,通常使用过量甘油与癸酸反应,促进酯化反应的正向进行,同时保持较高的 GMC 收率。在反应时间 5 h、反应温度 150 °C、

催化剂用量 4% 条件下,考察甘油与癸酸物质的量比对癸酸转化率与单、二、三甘油酯收率的影响,结果如图 9 所示。

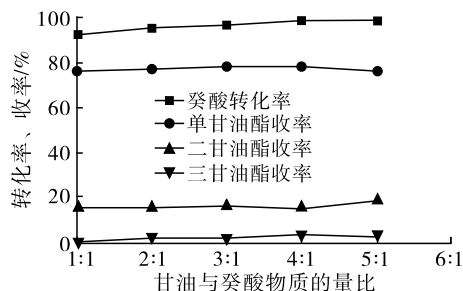


图 9 甘油与癸酸物质的量比对癸酸转化率与单、二、三甘油酯收率的影响

从图 9 可以看出:随着甘油用量的增加,癸酸转化率稳步提升,在甘油与癸酸物质的量比 4:1 时接近 98%,然后趋于稳定,这是由于癸酸与甘油的充分接触,导致癸酸转化率的提高;而 GMC 收率由甘油与癸酸物质的量比为 1:1 时的 76.20% 增加到甘油与癸酸物质的量比为 4:1 时的 78.18%,之后再降到甘油与癸酸物质的量比为 5:1 时的 76.05%,这是因为甘油用量的增加,易堵塞介孔材料的小孔径,从而延缓了大分子 GMC 的生成和扩散。与甘油与癸酸物质的量比 1:1 相比,甘油与癸酸物质的量比 4:1 时 GMC 收率提高较小,但考虑到在静置条件下,甘油酯与甘油分层,可除去大部分未反应完的甘油,而未反应完的癸酸易残留在甘油酯层中,从而增加产品的提纯难度,故需尽量将癸酸反应完全。因此,将 4:1 作为较佳的甘油与癸酸物质的量比。

综上,Ti-SBA-15-SO₃H 催化甘油与癸酸酯化合成 GMC 的最佳反应条件为反应时间 5 h、反应温度 150 °C、催化剂用量 4%、甘油与癸酸物质的量比 4:1。

2.4 催化剂的重复利用性

在上述的最佳反应条件下,按 1.2.3 方法进行催化剂的回收及重复利用,考察催化剂循环使用次数对癸酸转化率与 GMC 收率的影响,结果如图 10 所示。

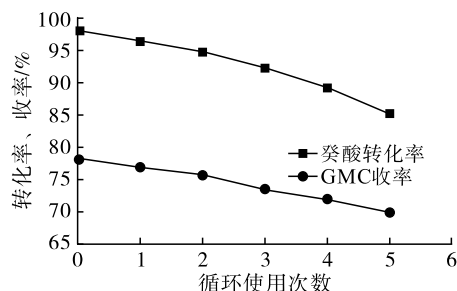


图 10 催化剂循环使用次数对癸酸转化率与 GMC 收率的影响

从图 10 可以看出,催化剂循环使用 4 次仍有 89.22% 的癸酸转化率和 71.91% 的 GMC 收率,这说明催化剂具有良好的重复利用性。催化剂催化活性降低的原因可能是介孔分子筛吸附了部分甘油及产物,导致孔道堵塞,减少了酸催化剂可提供的有效酸性位点,从而降低了催化剂的催化活性。

3 结论

(1) 本文通过金属掺入和有机接枝的方法制备了同时含有 Bronsted 酸位点和 Lewis 酸位点的介孔分子筛 Ti-SBA-15-SO₃H。通过 XRD 证实金属掺入与有机接枝不会破坏 SBA-15 六方有序介孔材料的结构; FT-IR 和 EDS 分析表明 Ti 元素的掺入以及磺酸基团的成功接枝; BET 分析表明 Ti-SBA-15-SO₃H 具有介孔材料的孔道结构,且保持较大的比表面积; Py-IR 结果显示 Ti 元素的掺入为不具有酸性位点的 SBA-15 增加了 Lewis 酸位点,磺酸基团的接枝为 Ti-SBA-15 增加了 Bronsted 酸位点。

(2) 将该催化剂催化甘油与癸酸合成单癸酸甘油酯,发现该催化剂具有优异的催化活性,在优化后的最佳反应条件下,癸酸转化率接近 98%,单癸酸甘油酯收率超过 78%。同时该催化剂具有良好的重复利用性,循环使用 4 次仍有超过 89% 的癸酸转化率和近 72% 的单癸酸甘油酯收率。

参考文献:

- [1] WANG X S, JIN Q Z, WANG T, et al. An improved method for the synthesis of 1-monoolein[J]. *J Mol Catal B-Enzym*, 2013, 97: 130-136.
- [2] LUO G Y, ZENG Z L, GONG D M, et al. Evaluation of monolaurin from camphor tree seeds for controlling food spoilage fungi[J]. *Food Control*, 2014, 46: 488-494.
- [3] 杨雪,陶兴无,王刚. 单癸酸甘油酯的合成及抑菌性研究[J]. *食品工业科技*, 2008, 29(2): 257-262.
- [4] 陈绪军,曾哲灵,高文帅,等. 单癸酸甘油酯的制备及理化性质[J]. *南昌大学学报*, 2015, 39(2): 169-174.
- [5] 缪艳丽,徐超,丁雨茜,等. SnO₂负载硅钨酸催化制备月桂酸单甘油酯[J]. *精细化工*, 2020, 37(6): 1213-1219.
- [6] 朱广琪,李佳敏,张晓芳,等. Ce 改性硅钨酸催化制备月桂酸单甘油酯[J]. *精细化工*, 2019, 36(1): 75-81.
- [7] SU F, GUO Y H. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production[J]. *Green Chem*, 2014, 16(6): 2934-2957.
- [8] MARIA V Z, FREDDY K, FREDERIC G F. Lewis acidity quantification and catalytic activity of Ti, Zr and Al-supported mesoporous silica[J]. *Dalton Trans*, 2017, 46: 3864-3876.
- [9] 曹映玉,杨恩翠,王文举,等. 磺酸基功能化有序介孔材料合成方法的研究进展[J]. *精细石油化工*, 2014, 31(5): 74-80.
- [10] FRANCOIS B, BENDAOU N, FREDDY K, et al. Controlled postgrafting of titanium chelates for improved synthesis of Ti-SBA-15 epoxidation catalysts[J]. *Chem Mater*, 2010, 22(6): 1988-2000.
- [11] ZHANG P P, WU H, FAN M M, et al. Direct and postsynthesis of tin-incorporated SBA-15 functionalized with sulfonic acid for efficient biodiesel production[J]. *Fuel*, 2019, 235: 426-432.
- [12] 李堃,王挥,赵松林,等. 气相色谱法检测酶法合成 MCT 组成及含量的研究[J]. *中国油脂*, 2016, 41(3): 96-99.
- [13] RUSSO P A, ANTUNES M M, NEVES P, et al. Mesoporous carbon-silica solid acid catalysts for producing useful bio-products within the sugar-platform of biorefineries[J]. *Green Chem*, 2014, 16(9): 4292-4305.
- [14] PARMILA D, UMASHANKAR D, AJAY K D. Production of glycerol carbonate using a novel Ti-SBA-15 catalyst[J]. *Chem Eng J*, 2018, 346: 477-488.
- [15] ZHAN W C, YAO J M, XIAO Z. Catalytic performance of Ti-SBA-15 prepared by chemical vapor deposition for propylene epoxidation: the effects of SBA-15 support and silylation[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2014, 183: 150-155.
- [16] RAJESH V S, KAPIL K S, AJAY K D. Preparation, characterization and application of sulfated Ti-SBA-15 catalyst for oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde[J]. *Catal Commun*, 2012, 29: 87-91.
- [17] LILIS H, AHMAD Z A, ABDUL R M. Synthesis of monoglyceride through glycerol esterification with lauric acid overpropyl sulfonic acid post-synthesis functionalized SBA-15 mesoporous catalyst[J]. *Chem Eng J*, 2011, 174: 668-676.
- [18] SHIH Y C, TAKEHISA M, YOHKO A. Ti-incorporated SBA-15 mesoporous silica as an efficient and robust Lewis solid acid catalyst for the production of high-quality biodiesel fuels[J]. *Appl Catal B*, 2014, 148: 344-356.
- [19] 刘鹏,范明明,张萍波,等. Zr-SBA-15-SO₃H 固体酸催化剂的制备、表征及催化酯交换制备生物柴油[J]. *中国油脂*, 2020, 45(1): 82-87.