

H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 固体酸的制备、表征 及催化煎炸废油环氧化性能研究

杨丽娟,袁红,王云杰,张泓

(北方民族大学 化学与化学工程学院,银川 750001)

摘要:制备了 SBA-15 分子筛,以其为载体,采用超声浸渍法将磷钨酸负载其上,得到 H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 固体酸催化剂。对固体酸催化剂进行了比表面积测定、孔径分布及傅里叶红外光谱 (FTIR) 表征,并考察了 H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 催化剂对煎炸废油甲酯环氧化反应的催化性能。结果表明:制备的 SBA-15 分子筛具有较大的比表面积和高度有序的孔道,负载了磷钨酸的 SBA-15 分子筛既保持了 Keggin 结构,也没有破坏 SBA-15 分子筛的孔道结构;磷钨酸负载量在 20% ~ 60% 范围内,随磷钨酸负载量的增加,催化性能减弱;当磷钨酸负载量为 20%、反应时间为 10 h、反应温度为 30 ℃ 时,环氧化产品碘值(I)达到 21.72 g/100 g,环氧值为 5.5 mol/100 g。

关键词:SBA-15 分子筛;磷钨酸;煎炸废油;环氧化反应;生物质润滑油

中图分类号:TQ426;X792

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2018)04-0092-04

Preparation and characterization of H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 solid acid and its catalysis in epoxidation of waste frying oil

YANG Lijuan, YUAN Hong, WANG Yunjie, ZHANG Hong

(Chemical Science and Engineering College, North Minzu University, Yinchuan 750001, China)

Abstract: H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 solid acid catalyst was prepared by loading SBA-15 molecular sieve with phosphotungstic acid by ultrasound-assisted impregnation. The specific surface area measurement, pore size distribution, and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) of solid acid catalyst were characterized. The catalytic performance of H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 catalyst for the epoxidation of waste frying oil methyl ester was investigated. The results showed that the prepared SBA-15 molecular sieve had a large specific surface area and a highly ordered pore, and the SBA-15 molecular sieve loaded with phosphotungstic acid maintained the Keggin structure and didn't destroy the pore structure of the SBA-15 molecular sieve. The catalytic performance decreased with the increase of phosphotungstic acid loading amount in the range of 20% - 60%. Under the conditions of phosphotungstic acid loading amount 20%, reaction time 10 h and reaction temperature 30 ℃, the iodine value of the product could reach 21.72 g/100 g and the epoxy value was 5.5 mol/100 g.

Key words: SBA-15 molecular sieve; phosphotungstic acid; waste frying oil; epoxidation reaction; biomass lubricants

生物质润滑油具有可生物降解、环保的优点,满

足经济可持续发展的目标^[1]。近些年,研究者通过对植物油进行化学改性,通过将其进行环氧化反应,减少 C=C 而改善其氧化稳定性,得到生物质润滑油基础油^[2-3]。以餐饮废油为原料合成生物质润滑油基础油,具有成本低、可生物降解的优点。

磷钨酸是由杂原子 P 和配位原子 W 以一定的结构通过氧原子配位桥联组成的含氧多元酸^[4-5]。

收稿日期:2017-08-15;修回日期:2018-01-17

基金项目:宁夏高等学校科学技术研究项目(NGY2017157)

作者简介:杨丽娟(1994),女,在读硕士,研究方向为固体酸催化剂的制备、表征及应用(E-mail)1509664518@qq.com。

通信作者:袁红,教授,硕士生导师(E-mail)yhyxw_co@163.com。

磷钨酸兼有酸催化和氧化催化的作用,是强度均匀的质子酸^[6],具有很高的催化活性^[7],但由于其比表面积小(约 10 m²/g),在极性溶剂中的溶解度较大,而限制了其使用,通常将其负载于载体上,以增大其比表面积,缓解其溶解。植物油相对分子质量在 800~900,且其黏度较高^[8],因此固体催化剂载体应选择介孔材料有利于反应物进出载体内孔。介孔材料具有 2~50 nm 孔径、较高比表面积等特点^[9],被用来作为分离剂^[10]、催化剂^[11]、催化剂载体^[12]、药物载体^[13]和微反应器^[14]等。

本研究制备了 SBA-15 分子筛,通过超声浸渍法将磷钨酸负载其上,得到 H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 固体酸催化剂,将其用于催化煎炸废油环氧化反应。

1 材料与方法

1.1 实验材料

P123,分析纯, Sigma-Aldrich; TEOS (98%), 试剂纯, Aladdin; 煎炸废油(碘值(I) 106.2 g/100 g, 环氧值 0.14 mol/100 g); 硫代硫酸钠、浓盐酸、甲醇、甲酸、双氧水(30%)、环己烷、冰乙酸、碘化钾、可溶性淀粉、一氯化碘、磷钨酸,均为分析纯。

ASAP2013 物理吸附仪,美国麦克公司; FTIR-650 傅里叶红外光谱仪。

1.2 实验方法

1.2.1 SBA-15 的制备

称取 2 g P123 和 60 g HCl(2 mol/L)及 15 g 去离子水搅拌成均匀液体后将温度升至 40℃。在激烈搅拌的条件下逐渐加入 4.25 g 硅酸四乙酯搅拌 25 h。将所得样品在 100℃下晶化 72 h。冷却后样品经洗涤后室温干燥,然后在空气气氛下以 1℃/min 的速率升温到 500℃煅烧 6 h,得到 SBA-15。

1.2.2 H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 的制备

将 0.5 g 磷钨酸溶解在 10 mL 去离子水中,再将 2 g SBA-15 浸泡在磷钨酸溶液中放置超声仪中超声 2 h,在 120℃下干燥得到质量分数为 20%的 H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 催化剂。按上述步骤制备质量分数为 40%和 60%的 H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 催化剂。

1.2.3 催化剂的表征

通过 ASAP2013 物理吸附仪测定催化剂比表面积及孔径,采用 FTIR-650 傅里叶红外光谱仪进行 FTIR 表征。

1.2.4 H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 催化煎炸废油环氧化反应

1.2.4.1 煎炸废油甲酯化

混合 50 g 煎炸废油和 30 g 甲醇并搅拌,然后将

温度升至 70℃,加入煎炸废油质量 10%的无水碳酸钠后反应 2 h,后蒸去甲醇并洗至中性。除去油中的水分得到煎炸废油甲酯,测定其碘值(I)为 123.55 g/100 g,环氧值为 0.06 mol/100 g。

1.2.4.2 煎炸废油甲酯环氧化反应

以 20% H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 催化剂为例阐述反应过程。称取 20 g 煎炸废油甲酯加入 2.6 g 甲酸以及 2 g H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 搅拌并升至一定温度,随后滴加 38 g 过氧化氢(30%),滴加时间为 2 h,随后反应一段时间。反应结束后在 9 000 r/min 下离心 20 min,分离反应物和催化剂。将环氧化后的煎炸废油洗涤至中性。采用 GB/T 5530—2005 测定产物酸值,采用 GB/T 5532—2008 测定产物碘值,采用 GB/T 1677—2008 测定产物环氧值。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 FTIR 表征

SBA-15 分子筛和 H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 催化剂的 FTIR 谱图见图 1。

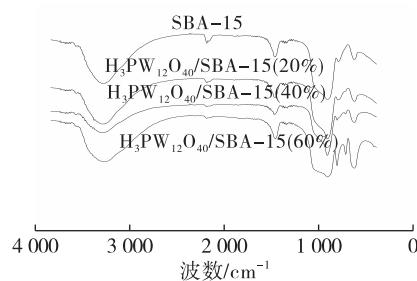


图1 SBA-15 分子筛和 H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 的 FTIR 谱图

磷钨酸一般在 1 081、984、892、801 cm⁻¹处出现 4 个吸收峰,是由磷钨酸特有的 Keggin 结构引起的^[15]。从图 1 可以看出,1 081 cm⁻¹处的吸收峰为中心 PO₄四面体的对称伸缩振动峰;984 cm⁻¹处的吸收峰为与端氧相连的 W=O 键的伸缩振动峰;892、801 cm⁻¹处的吸收峰分别为与共角桥氧和共边桥氧相连的 W-O-W 键的伸缩振动峰。观察 H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 催化剂的谱图可以发现 20%的 H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 催化剂的红外谱图没有磷钨酸的特征峰,40%的 H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 催化剂的红外谱图有不太显著的 2 个磷钨酸的特征峰,60%的 H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 催化剂的红外谱图有磷钨酸的 3 个特征峰。20% H₃PW₁₂O₄₀/SBA-15 催化剂没有出现磷钨酸的特征峰是因为负载量太低。由此可以看出磷钨酸负载到 SBA-15 分子筛上后依然保持 Keggin 结构。与 SBA-15 分子筛谱图对比也可以发现磷钨酸对 SBA-15 分子筛的结构没有影响。

2.2 催化剂的 N₂ 吸附 - 脱附

SBA - 15 分子筛和 H₃PW₁₂O₄₀/SBA - 15 催化剂的 N₂ 吸附 - 脱附的等温线见图 2。

由图 2 可以看出, SBA - 15 和 H₃PW₁₂O₄₀/SBA - 15 催化剂的吸附等温线都是 IV 型等温线, 表现为多层吸附并且在相对压力在 0.6 左右时吸附量急剧增大, 这是因为发生毛细管凝结效应。这些特征都符合介孔的孔结构特征, 可以得出 SBA - 15 和 H₃PW₁₂O₄₀/SBA - 15 催化剂的内部孔道都是介孔孔道, 可以说明磷钨酸对 SBA - 15 的介孔结构无破坏。

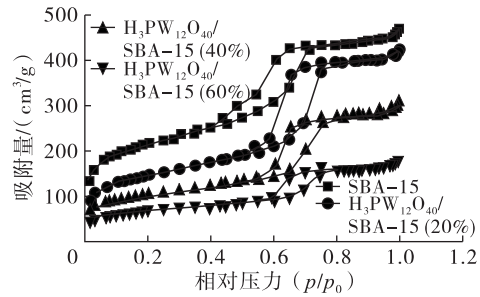


图 2 SBA - 15 分子筛和 H₃PW₁₂O₄₀/SBA - 15 N₂ 吸附 - 脱附的等温线

2.3 催化剂的孔径分布 (见图 3)

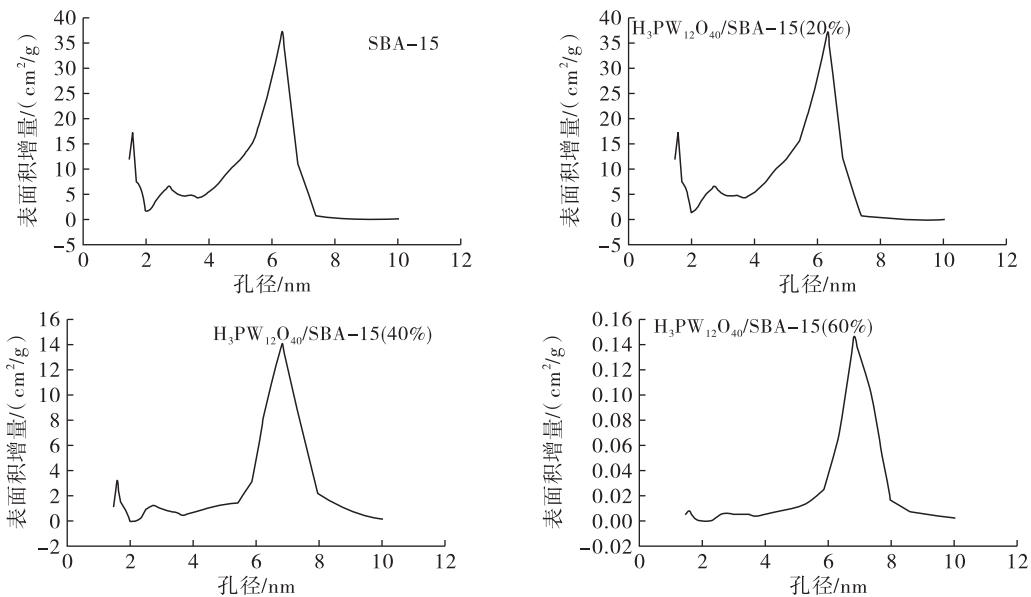


图 3 SBA - 15 分子筛和 H₃PW₁₂O₄₀/SBA - 15 孔径分布

由图 3 可以看出, SBA - 15 具有较单一的介孔以及少量的微孔。随着磷钨酸负载量的增加, 微孔的量逐渐减少甚至没有了。说明磷钨酸进入了 SBA - 15 的孔道内部。

SBA - 15 分子筛和 H₃PW₁₂O₄₀/SBA - 15 催化剂的孔结构性性质见表 1。

表 1 SBA - 15 分子筛和 H₃PW₁₂O₄₀/SBA - 15 的比表面积、孔容及孔径

样品	比表面积/ (m ² /g)	孔容/ (cm ³ /g)	孔径/ nm
SBA - 15	716.78	0.722 4	4.67
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SBA - 15 (20%)	492.81	0.648 7	5.83
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SBA - 15 (40%)	336.70	0.468 9	6.09
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SBA - 15 (60%)	229.31	0.279 2	5.92

由表 1 可以看出, 随着磷钨酸负载量的增加, 催化剂的比表面积逐渐减小, 孔容逐渐减小, 孔径整体增大。说明磷钨酸已经负载在 SBA - 15 分子筛上。

2.4 催化剂的催化环氧化反应性能

2.4.1 磷钨酸负载量的影响

控制反应温度为 30 ℃、反应时间为 10 h, 考察磷钨酸负载量对环氧化产物的碘值及环氧值的影响, 结果如图 4 所示。

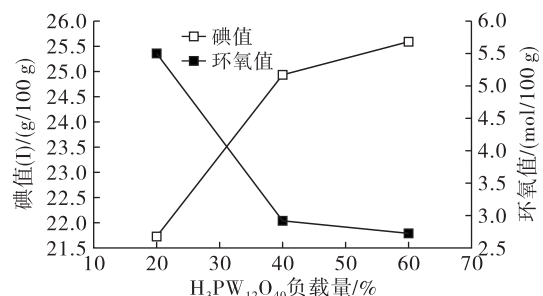


图 4 磷钨酸负载量对反应的影响

与煎炸废油甲酯的碘值和环氧值对比发现, 磷钨酸作为催化剂, 使得煎炸废油的碘值降低、环氧值增高, 说明磷钨酸在环氧化反应中有较好的催化效果。由图 4 可以看出, 随着磷钨酸负载量由 20% 增加至 60%, 产品的碘值增加, 而环氧值降低, 说明磷

钨酸负载量增加不利于煎炸废油甲酯的环氧化反应。因此,采用20%磷钨酸负载量。

2.4.2 反应温度的影响

控制反应时间为10 h、磷钨酸负载量为20%,考察反应温度对环氧化产物的碘值和环氧值的影响,结果如图5所示。

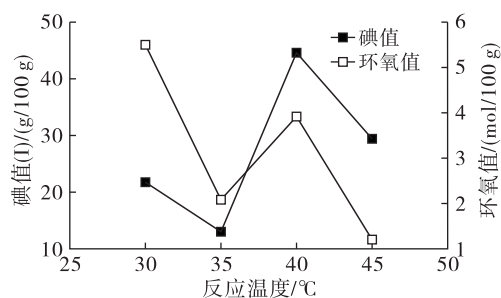


图5 反应温度的影响

由图5可以看出,环氧化反应随反应温度的变化较为明显,综合考虑碘值和环氧值可以发现,在反应温度30℃时环氧化较优。

2.4.3 反应时间的影响

控制反应温度为30℃、磷钨酸负载量为20%,考察反应时间对环氧化反应产物的碘值和环氧值的影响,结果如图6所示。

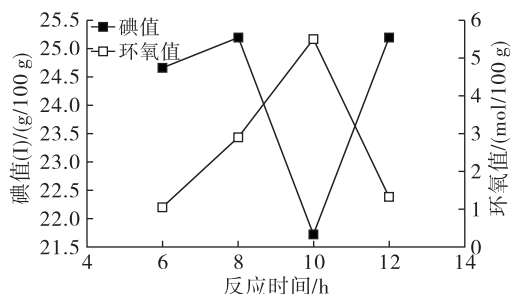


图6 反应时间的影响

由图6可以看出,随着反应时间延长,产物碘值先上升后下降再升高、环氧值先增加后降低,当反应时间为10 h时,碘值最小、环氧值最大。由此看出反应时间为10 h时环氧化程度较好。

3 结论

通过超声浸渍法将磷钨酸负载在SBA-15分子筛上,得到不同负载量的 $H_3PW_{12}O_{40}/SBA-15$ 催化剂。负载磷钨酸后的SBA-15的孔道结构保持完好, $H_3PW_{12}O_{40}/SBA-15$ 催化剂具有磷钨酸的酸性,对煎炸废油甲酯的环氧化反应具有较好的催化性能。当催化剂的磷钨酸负载量为20%、反应时间为10 h、反应温度为30℃时,产品碘值(I)可达到21.72 g/100 g,环氧值为5.5 mol/100 g。

参考文献:

[1] 张强,李文林,廖李,等. 植物油转化环境友好型润滑油的研究进展[J]. 中国油脂, 2008,33(19): 36-39.

- [2] WADA S, KOIZUMI C. Influence of the position of unsaturated fatty acid esterified glycerol on the oxidation rate of triglyceride [J]. J Am Oil Chem Soc, 1983, 60 (6): 1105-1109.
- [3] TOPALLAR H, BAYRAK Y, ISCAN M. Alinetic study on autoxidation of sunflower seed oil [J]. J Am Oil Chem Soc, 1997, 74(10): 1323-1327.
- [4] 王恩波,胡长文,许林,等. 杂多酸化学导论[M]. 北京:化学工业出版社, 1998.
- [5] MISONO M, OKIHARA T. New frontiers in catalysis [J]. Green Chem, 1997(5): 28-30.
- [6] PIZZIO L, VAZQUEZ P. Tungstophosphoric and molybdophosphoric acids supported on zirconia as esterification catalysts [J]. Catal Lett, 2000, 77(4): 233-239.
- [7] GARADE A C, KSHIRSAGAR V S, RODE C V. Selective hydroxyalkylation of phenol to bisphenol F over dodecyltungstophosphoric acid (DTP) impregnated on fumed silica [J]. Appl Catal A Gen, 2009, 354:176-182.
- [8] ADHVARYU A, ERHAN S Z, PEREZ J M. Wax appearance temperatures of vegetable oils determined by differential scanning calorimetry: effect of triacylglycerol structure and its modification [J]. Thermochim Acta, 2002, 395: 191-200.
- [9] 高雄厚,杜晓辉. 介孔分子筛材料合成的研究进展[J]. 石油科学通报, 2016, 1(1):164-170.
- [10] HAJIAGHABABAEI L, ABOZARI S, BADIEI A. Amino ethyl-functionalized SBA-15: a promising adsorbent for anionic and cationic dyes removal [J]. Iran J Chem Chem Eng, 2017,36(1):97-108.
- [11] KARTHIKEYANA S, PACHAMUTHU M P. Cu and Fe oxides dispersed on SBA-15: a Fenton type bimetallic catalyst for N,N-diethyl-p-phenyl diamine degradation [J]. Appl Catal B, 2016, 199:323-330.
- [12] WANG K Q, DOU B L, JIANG B, et al. Renewable hydrogen production from chemical looping steam reforming of ethanol using xCeNi/SBA-15 oxygen carriers in a fixed-bed reactor [J]. Int J Hydrogen Energy, 2016,41 (30):12899-12909.
- [13] REHMAN F, AHMED K, AIROLDI C, et al. Amine bridges grafted mesoporous silica, as a prolonged/controlled drug release system for the enhanced therapeutic effect of short life drugs [J]. Mat Sci Eng C Mater Biol Appl, 2017, 72:34-41.
- [14] LIU Y, QIU J, JIANG Y H, et al. Selective Ce(III) ion-imprinted polymer grafted on Fe_3O_4 nanoparticles supported by SBA-15 mesopores microreactor via surface-initiated RAFT polymerization [J]. Micropor Mesopor Mat, 2017, 234:176-185.
- [15] ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF C, FOURNIER M, FRANK R, et al. Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum (IV) and tungsten (IV) compounds related to the Keggin structure [J]. Inorg Chem, 1983, 22(2): 207-216.