



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104624242 B

(45)授权公告日 2017.07.21

(21)申请号 201510064336.9

(22)申请日 2015.02.05

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104624242 A

(43)申请公布日 2015.05.20

(73)专利权人 江南大学

地址 214122 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号江南大学化学与材料工程学院

(72)发明人 范明明 黄江磊 张萍波

(51)Int.Cl.

B01J 31/26(2006.01)

C11C 3/10(2006.01)

C10L 1/02(2006.01)

(56)对比文件

Judit Adam et al.Pyrolysis of biomass

in the presence of Al-MCM-41 type catalysts.《Fuel》.2005,第84卷第1494-1502页.

Mohammad A. et al..Nanosized MCM-41 supported protic ionic liquid as an efficient novel catalytic system for Friedlander synthesis of quinolines.《Catalyst Communications》.2012,第22卷13-18.

Jianzhou Gui et al..Novel Bronsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification.《Catalysis Communication》.2004,第5卷473-477.

审查员 尹俊峰

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种合成生物柴油酸性离子液体固载型催化剂及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种合成生物柴油酸性离子液体固载型催化剂及其制备方法。催化剂的载体为引入杂原子Al的介孔分子筛Al-MCM-41,固载的酸性离子液体是[2-MPYR-BS][HSO₄],[HMIM-BS][HSO₄]或[PYR-BS][HSO₄]。首先合成分子筛Al-MCM-41和酸性离子液体,然后以无水乙醇为溶剂,采用浸渍法将离子液体固载于分子筛Al-MCM-41上,制得酸性离子液体固载型催化剂,用于催化酯交换合成生物柴油。本发明具有催化剂活性高、稳定性好、设备腐蚀性低、回收方便、重复利用性能好等优点。

1. 一种合成生物柴油酸性离子液体固载型催化剂的制备方法,其特征在于包括以下过程,

(1) 酸性离子液体的制备:在圆底烧瓶中,将0.10mol含氮杂环化合物与0.10mol的1,4-丁烷磺内酯加入到10~50mL无水乙醇溶剂中,在50~80℃下搅拌回流3~24h直至得到微黄色固体沉淀,真空抽滤,用10~50mL的无水乙醇洗涤3次,真空干燥,得到中间体;在另一圆底烧瓶中,冰浴搅拌下,将等摩尔量的上述中间体和浓硫酸依次加入到10~30mL去离子水中,然后在60~80℃下反应3~24h,得粗离子液体产物,用10~50mL乙酸乙酯洗涤3次,80~100℃下真空干燥10~24h,得酸性离子液体;

(2) A1-MCM-41分子筛的制备:将十六烷基三甲基溴化铵CTAB溶解在去离子水中,在25~40℃下搅拌0.5~1h,至溶液呈无色透明,然后依次加入硅酸钠和硫酸铝的水溶液,搅拌均匀后用0.5~2.0mol/L的硫酸溶液将体系的pH调至9~11,继续搅拌老化1~4h,体系中各物质的摩尔比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CTAB}:\text{H}_2\text{O}=1:5\sim160:0.1\sim0.5:100\sim140$;将上述溶液装入不锈钢反应釜中,在100~140℃下静置晶化3~6d,抽滤,去离子水洗3~5次,在60~100℃下干燥8~16h,得到白色粉末,550℃空气气氛下焙烧6h,制得分子筛载体A1-MCM-41;

(3) 酸性离子液体固载型催化剂的制备:将步骤(1)制备的酸性离子液体与步骤(2)制备的分子筛载体A1-MCM-41按质量比0.1~0.5:1加入到圆底烧瓶中,加入无水乙醇40~100mL,85℃下搅拌回流24h,旋转蒸发除去乙醇溶剂,80~100℃下真空干燥24h,得到酸性离子液体固载型催化剂。

2. 催化合成生物柴油的工艺,所用催化剂为按权利要求1所述的催化剂的制备方法得到的催化剂,

1) 将油脂和短链醇以醇油摩尔比6~48:1加入高压反应釜,再加入酸性离子液体固载型催化剂,催化剂加入量为油脂质量的1.0~10.0%,在反应温度为100~160℃下,反应1~10h,即得到含有生物柴油的混合物;

2) 对步骤1)混合物进行过滤,滤出的酸性离子液体固载型催化剂继续循环利用,滤液经静置分层,得到生物柴油和粗甘油,经减压蒸馏分离短链醇并循环使用。

3. 根据权利要求2所述的催化合成生物柴油的工艺,其特征在于,油脂是大豆油、菜籽油、棉籽油或棕榈油的任何一种,短链醇为甲醇、乙醇或丙醇的任何一种。

一种合成生物柴油酸性离子液体固载型催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种合成生物柴油酸性离子液体固载型催化剂及其制备方法,属于催化合成生物柴油技术领域。

背景技术

[0002] 随着传统石化燃料的不断消耗,其引起的环境问题和能源危机促使人们寻找绿色环保、可再生的新型能源。生物柴油作为一种典型的“绿色能源”,具有可再生、可生物降解、废物排放低、燃烧性能好等特点。目前,制备生物柴油的方法较多,如均相酸碱法、脂肪酶法、超临界法与非均相酸碱法等。传统的均相酸碱催化法存在腐蚀设备、后处理繁琐、生成大量废水废渣等不足;脂肪酶催化法中酶的成本高且易失活;超临界法需高温高压,设备成本高、能耗大;非均相酸碱催化法的催化剂回收方便,但存在反应活性低等缺点,也有一定的局限性。因此,开发环境友好的高效催化剂成为当前研究的热点。

[0003] 酸性离子液体作为一种新型的环境友好溶剂和高效催化剂,同时具备传统液体酸催化剂的高密度反应活性位和固体酸的不挥发性,又因其分子结构和酸性具有可设计性,被认为是最有希望的绿色催化剂之一。但酸性离子液体还存在粘度大、成本高、难以与产物分离等缺点,使其在催化合成生物柴油的工业化进程中受到较大的限制。

[0004] 介孔分子筛MCM-41具有孔道有序可调,较大的孔容和较高的比表面积等特点,使其在工业催化、纳米材料、环境保护等领域用途广泛。但MCM-41的内外表面活性低,越来越多的研究人员开始对其进行修饰改性(如引入金属杂原子和酸组分),提高分子筛的酸强度,从而具备酸催化功能。

[0005] 离子液体固载型催化剂结合了均相催化剂的高活性与非均相催化剂的易分离、回收等优点,是一类新型的绿色催化剂,在合成生物柴油领域有着巨大的应用潜力。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供了一种合成生物柴油酸性离子液体固载型催化剂及其制备方法。该方法制备过程简便可行,所制得的催化剂具有活性高和稳定性好的特点。所述的酸性离子液体固载型催化剂的制备方法,其特征在于包括以下过程,

[0007] (1) 酸性离子液体的制备:在圆底烧瓶中,将0.10mol含氮杂环化合物与0.10mol的1,4-丁烷磺内酯加入到10~50mL无水乙醇溶剂中,在50~80℃下搅拌回流3~24h直至得到微黄色固体沉淀,真空抽滤,用10~50mL的无水乙醇洗涤3次,真空干燥,得到中间体;在另一圆底烧瓶中,冰浴搅拌下,将等摩尔量的上述中间体和浓硫酸依次加入到10~30mL去离子水中,然后在60~80℃下反应3~24h,得粗离子液体产物,用10~50mL乙酸乙酯洗涤3次,80~100℃下真空干燥10~24h,得酸性离子液体;

[0008] (2) A1-MCM-41分子筛的制备:将十六烷基三甲基溴化铵CTAB溶解在去离子水中,在25~40℃下搅拌0.5~1h,至溶液呈无色透明,然后依次加入硅酸钠和硫酸铝的水溶液,搅拌均匀后用0.5~2.0mol/L的硫酸溶液将体系的pH调至9~11,继续搅拌老化1~4h,体系

中各物质的摩尔比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CTAB}:\text{H}_2\text{O}=1:5\sim 160:0.1\sim 0.5:100\sim 140$;将上述溶液装入不锈钢反应釜中,在 $100\sim 140^\circ\text{C}$ 下静止晶化 $3\sim 6\text{d}$,抽滤,去离子水洗 $3\sim 5$ 次,在 $60\sim 100^\circ\text{C}$ 下干燥 $8\sim 16\text{h}$,得到白色粉末, 550°C 空气气氛下焙烧 6h ,制得分子筛载体A1-MCM-41;

[0009] (3) 酸性离子液体固载型催化剂的制备:将步骤(1)制备的酸性离子液体与步骤(2)制备的分子筛载体A1-MCM-41按质量比 $0.1\sim 0.5:1$ 加入到圆底烧瓶中,加入无水乙醇 $40\sim 100\text{mL}$, 85°C 下搅拌回流 24h ,旋转蒸发除去乙醇溶剂, $80\sim 100^\circ\text{C}$ 下真空干燥 24h ,得到酸性离子液体固载型催化剂。

[0010] 上述合成酸性离子液体的含氮杂环化合物为2-甲基吡啶、N-甲基咪唑或吡啶的任何一种。

[0011] 上述合成酸性离子液体的阴离子为 HSO_4^- 。

[0012] 上述制得的酸性离子液体固载型催化剂用于合成生物柴油的方法,其特征在于包括以下过程:

[0013] 1) 将油脂和短链醇以醇油摩尔比 $6\sim 48:1$ 加入高压反应釜,再加入酸性离子液体固载型催化剂,催化剂加入量为油脂质量的 $1.0\sim 10.0\%$,在反应温度为 $100\sim 160^\circ\text{C}$ 下,反应 $1\sim 10\text{h}$,即得到含有生物柴油的混合物;

[0014] 2) 对步骤1)混合物进行过滤,滤出的固体催化剂进行循环利用,所得滤液经减压蒸馏除去甲醇,再静置分层,分离出下层甘油,上层液体即为生物柴油。

[0015] 上述合成生物柴油的工艺中,油脂是大豆油、菜籽油、棉籽油或棕榈油的任何一种,短链醇为甲醇、乙醇或丙醇的任何一种。

[0016] 本发明具有以下优点:

[0017] (1) 所制备的酸性离子液体固载型催化剂具有优异的催化活性,生物柴油收率可达 97% 以上;

[0018] (2) 催化剂易回收,稳定性好,可重复利用;

[0019] (3) 生物柴油无需中和洗涤,对环境友好。

[0020] 具体实施方法

[0021] 通过以下实施例对本发明加以进一步说明,但不是对本发明的限定。

[0022] 【实施例1】

[0023] 酸性离子液体的制备:在圆底烧瓶中,将 0.10mol 的2-甲基吡啶与 0.10mol 1,4-丁烷磺内酯加入到 20mL 无水乙醇溶剂中,在 80°C 在搅拌回流 8h 直至得到微黄色固体沉淀,真空抽滤,用 30mL 的无水乙醇洗涤 3 次,真空干燥,得到[2-MPYR-BS]。在另一圆底烧瓶中,冰浴搅拌下,将 0.05mol 的[2-MPYR-BS]和 0.05mol 浓硫酸依次加入到 10mL 去离子水中,然后在 80°C 下反应 6h ,得粗离子液体,用 30mL 乙酸乙酯洗涤 3 次, 100°C 下真空干燥 12h ,得酸性离子液体[2-MPYR-BS] $[\text{HSO}_4^-]$;

[0024] A1-MCM-41分子筛的制备:将 7.7g 十六烷基三甲基溴化铵CTAB溶解在 100mL 去离子水中,在 40°C 下搅拌 0.5h ,至溶液呈无色透明,然后依次加入含 30.0g 硅酸钠的水溶液 100mL 和含 0.44g 硫酸铝的水溶液 20mL ,搅拌均匀后用 2.0mol/L 的硫酸溶液将体系的pH调至 10.5 ,继续搅拌老化 1h ,体系中各物质的摩尔比为 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{CTAB}:\text{H}_2\text{O}=1:80:0.2:120$ 。将上述溶液装入不锈钢反应釜中,在 110°C 下静止晶化 4d ,抽滤,去离子水洗,在 80°C 下干燥 16h ,得到白色粉末, 550°C 空气气氛下焙烧 6h ,制得分子筛载体A1-MCM-41;

[0025] 酸性离子液体固载型催化剂的制备:将上述制备的1.2g离子液体[2-MPYR-BS][HSO₄]与4.0g分子筛载体A1-MCM-41加入到圆底烧瓶中,加入无水乙醇50mL,85℃下搅拌回流24h,旋转蒸发除去乙醇溶剂,100℃下真空干燥24h,得到酸性离子液体固载型催化剂A1-MCM-41-[2-MPYR-BS][HSO₄]。

[0026] 【实施例2】

[0027] 在催化剂的制备条件与实施例1完全相同的情况下,只是将制备方法中的2-甲基吡啶改为N-甲基咪唑,得到酸性离子液体固载型催化剂。

[0028] 【实施例3】

[0029] 在催化剂的制备条件与实施例1完全相同的情况下,只是将制备方法中的2-甲基吡啶改为吡啶,得到酸性离子液体固载型催化剂。

[0030] 【实施例4】

[0031] 在催化剂的制备条件与实施例1完全相同的情况下,只是将制备方法中的硫酸铝用量改为0.88g,得到酸性离子液体固载型催化剂。

[0032] 【实施例5】

[0033] 在催化剂的制备条件与实施例1完全相同的情况下,只是将制备方法中的硫酸铝用量改为1.76g,得到酸性离子液体固载型催化剂。

[0034] 【实施例6】

[0035] 在催化剂的制备条件与实施例1完全相同的情况下,只是将制备方法中的硫酸铝用量改为3.52g,得到酸性离子液体固载型催化剂。

[0036] 【反应实施例7-9】

[0037] 在50mL高压反应釜中,加入5g大豆油、6.6g甲醇,分别使用实施例1、2、3所制得的催化剂0.3g,在反应温度为150℃下反应6h。生物柴油的收率以甲酯得率为指标,催化剂的催化性能如表1所示。

[0038] 表1酸性离子液体固载型催化剂合成生物柴油的催化活性

[0039]	催化剂的制备实施例	1	2	3
	生物柴油收率/%	96.5	94.8	95.6

[0040] 【反应实施例10-13】

[0041] 在50mL高压反应釜中,加入5g大豆油、5.5g甲醇,分别使用实施例1、4、5、6所制得的催化剂0.3g,在反应温度为150℃下反应6h。生物柴油的收率以甲酯得率为指标,催化剂的反应性能如表2所示。

[0042] 表2合成生物柴油酸性离子液体固载型催化剂的催化效果

[0043]	催化剂的制备实施例	1	4	5	6
	生物柴油收率/%	94.2	96.7	97.5	97.0

[0044] 【反应实施例14】

[0045] 酸性离子液体固载型催化剂的重复利用性能。

[0046] 在50mL高压反应釜中,加入5g大豆油、5.5g甲醇,使用实施例4所制得的催化剂0.3g,在反应温度为150℃下反应6h。反应结束后,将固载型催化剂过滤,100℃下干燥6h,将该催化剂再循环利用,生物柴油的收率以甲酯得率为指标,催化剂的反应性能如表3所示。

[0047] 表3酸性离子液体固载型催化剂的重复利用性能

[0048]	实施例 4 催化剂使用次数	1	2	3	4	5
	生物柴油收率/%	96.7	96.2	95.6	93.3	91.5