

微波辅助绿豆碳基固体酸催化剂活性研究

陈海英¹, 李欢欢¹, 吴凤凤², 崔政伟¹

(1. 江南大学 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 为了考察微波辐射对自制固体酸催化剂催化活性的影响, 作者以绿豆为原料, 采用碳化-磺化法制备了一种新型碳基固体酸催化剂, 于实验室自制微波反应器中催化油酸和甲醇的酯化反应。对油酸甲酯化反应过程中的微波功率、反应温度、反应时间、催化剂用量、醇油摩尔比等条件进行了单因素分析, 并对醇油摩尔比、反应时间、催化剂用量对油酸甲酯化的转化率的进行了正交优化, 得到最佳工艺为: 微波功率 400 W、反应温度 65 °C、醇油摩尔比 11:1、反应时间 30 min、催化剂用量为 5%, 在此工艺条件下油酸甲酯化的转化率为 93.97%。

关键词: 微波辐射; 碳基固体酸催化剂; 绿豆

中图分类号: TM 25; O 643.36; S 522 文献标志码: A 文章编号: 1673—1689(2016)12—1268—05

Research of Microwave Assisted Mung-Bean Carbon-Based Solid Acid Catalyst on Methyl Esterification of Oleic Acid

CHEN Haiying¹, LI Huanhuan¹, WU Fengfeng², CUI Zhengwei¹

(1. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract: To study the effect of microwave irradiation on the catalytic activity of carbon-based solid acid catalyst made from mung-bean, the catalyst was successfully prepared by carbonization after with sulfonation process and used in methyl esterification of oleic acid by the self-made microwave reactor in laboratory. To select the appropriate reaction conditions, the single factor, including microwave power, reaction time, temperature, catalyst amount and the molar ratio of methanol and oleic acid was studied and based on this result, the orthogonal test was designed to optimize the process parameter. At last, the optimized process condition was microwave power 400 w, temperature 65 °C, the molar ratio of methanol and oleic acid 11:1, reaction time 30 min and catalyst amount 5% with 93.97% methyl ester yield.

Keywords: microwave irradiation, carbon-based solid acid catalyst, mung-bean

收稿日期: 2015-02-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(31401493); 中央高校基本科研业务费专项资金(JUSRP51511-1, JUSRP516343)。

作者简介: 陈海英(1984—), 女, 江苏盐城人, 工学博士, 副教授, 主要从事食品加工技术与装备方面的研究。E-mail: fly88honey@126.com

微波辐射具有选择性加热的功能。研究表明,采用微波辅助合成生物柴油工艺时,微波辐射不仅可以加快反应速率,在多相催化反应中,微波辐射还使得反应在固体催化剂的内表面和外表面同时进行^[1]。微波辐射能使醇快速分解成小分子,从而大大降低反应时间。微波强化酯交换反应具有快速、高效、节能等特点^[2]。如果催化剂是强微波吸收材料,所吸收的微波能量将直接作用在催化剂形成“微波热点”,对吸热反应是非常有利的^[3]。活性炭是吸收微波辐射的最好材料之一,在微波辐射环境下有着很高的升温速率。此外,活性炭具有显著表面积和稳定的物理性质^[4]。基于上述考虑,作者以绿豆为原料制备活性炭,作为生物柴油合成的固体酸催化剂的载体。同时,硫酸是极性材料并且装载于活性炭,也有一个强大的微波辐射吸收功能。因此,将微波辐射用在生物柴油的辅助催化工艺中具有很大的潜能,已经引起了国内外的极大关注和重视。

微波辐射在生物柴油生产中应用已经有部分报道。袁红等人^[5]采用微波强化固体酸催化油酸与甲醇的酯化反应时发现,微波能有效促进酯化反应的进行,最优酯化反应条件为:催化剂质量分数10%,反应温度62.99℃,反应时间1.08 h,醇酸摩尔比7.90:1,油酸甲酯得率为80.89%。刘承先^[6]采用微波辅助催化大豆油制备生物柴油时发现,当醇油摩尔比为10:1,催化剂质量分数为8%,反应温度为120℃,反应时间为60 min,微波功率为320 W时,生物柴油收率可达95.8%。张增强等人^[7]在研究微波辅助催化棕榈油制备生物柴油时发现,最适条件为醇油摩尔比7:1,反应温度50℃,反应时间3 min,催化剂质量分数1.2%,在此反应条件下生物柴油转化率可达93%。综上所述,采用不同原料油脂和催化剂时,微波辐射辅助制备生物柴油的工艺条件生物柴油的转化率影响显著,对微波辐射工艺条件的选择和优化是生物柴油生产的关键技术瓶颈。

为了推广微波辐射在固体酸催化制备生物柴油中应用,作者以绿豆为原料成功制备了一种新型碳基固体酸催化剂,并在油酸-甲醇反应模型上进行了催化活性验证。为了提高油酸甲酯化的转化率,作者着重考察了醇油摩尔比、微波功率、微波反应时间、反应温度、催化剂用量等工艺参数的影响,并对醇油摩尔比、微波反应时间、碳基固体酸催化剂用量三因素进行了正交试验优化,以获得最优的

生产工艺条件。

1 材料与方法

1.1 试验仪器

微波反应器:作者所在实验室自制,见图1;马弗炉 SX2-4-13:上海沪粤明仪器有限公司;电热恒温水槽 DK-8D:上海三发科学仪器有限公司;循环水多用真空泵:SHB-III A, 郑州世纪双科实验仪器有限公司。

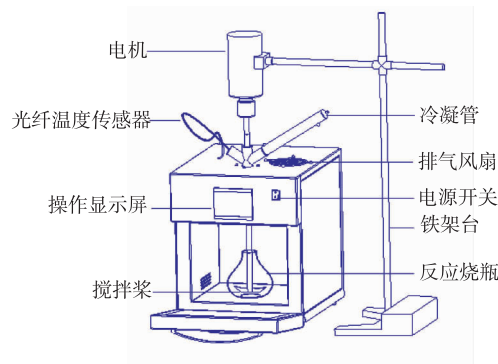


图1 自制微波反应器

Fig. 1 Microwave reactor made in our research center

1.2 绿豆碳基固体酸催化剂制备

碳基固体酸催化剂的制备是按照 Toda M 等人^[8]描述的方法进行并稍作修改。以绿豆为原料,采用炭化—磺化—洗涤—干燥的方法制备催化剂。将绿豆除尘除杂后烘干,置于350℃高温马弗炉中碳化15 min后,形成不完全碳化样品,用研钵适当进行研磨并进行标记装袋。

称取一定量的碳化后的颗粒样品,按照比例为1 g:10 mL加入浓硫酸后,将其放入烧瓶中混合并轻轻摇匀,然后放入恒温并加有搅拌的装置中进行磺酸化反应,温度为80℃,磺酸化时间为1 h。磺化后将混合物用蒸馏水稀释并洗涤至中性,抽滤并干燥后得到碳基固体酸催化剂样品,称质量装袋并进行标记。

1.3 微波反应器辅助催化油酸甲酯化反应

在自制微波反应器中催化油酸甲酯化反应,微波反应器由磁控管、波导装置、反应腔、搅拌系统、温控系统等部分组成。反应过程中温度由光纤温度传感器传递并控制。反应搅拌速率为100 r/min。将油酸和甲醇按一定比例混合并加入自制的绿豆碳基固体酸催化剂于烧瓶中,置于微波反应器中进行

反应并测定油酸甲酯化的转化率。作者考察了反应时间(10~30 min)、反应温度(50~65 ℃)、甲醇油酸摩尔比(3:1~15:1)、催化剂质量分数(2%~6%)、微波功率(300~500 W)5个单因素对油酸甲酯化得率的影响。

1.4 微波辅助催化油酸甲酯化反应工艺的正交优化

在单因素试验的基础上,对甲醇油酸摩尔比,催化剂添加量,反应时间3个因素选取3个水平进行考察,以油酸甲酯化转化率为评价指标,采用 $L_9(3^3)$ 正交试验表进行正交试验优化以获得最佳反应工艺。

2 结果与讨论

2.1 微波辅助催化油酸甲酯化反应的单因素分析

2.1.1 反应时间对油酸甲酯化转化率的影响 为考察微波反应时间对油酸甲酯化转化率的影响,本批实验的条件为:甲醇和油酸摩尔比 9:1;反应温度 60 ℃;微波功率 400 W;催化剂质量分数 5%。反应时间对生物柴油产率的影响见图 2。当反应时间从 10 min 延长到 25 min 时,油酸甲酯化转化率从 79.24% 上升到最高值 87.09%。继续延长反应时间到 30 min 后,油酸甲酯化转化率则稍稍下降到 86.82%。前期研究结果证实,整个反应体系在微波环境下升温至最高温度需要 10 min 左右。继续延长反应时间,油酸甲酯化反应程度才会加深。当反应时间超过 25 min 后,则因长时间处于高温下,催化剂的磺酸功能基团逐渐发生脱离,催化活性出现下降趋势。因此,确定反应时间为 25 min 左右。

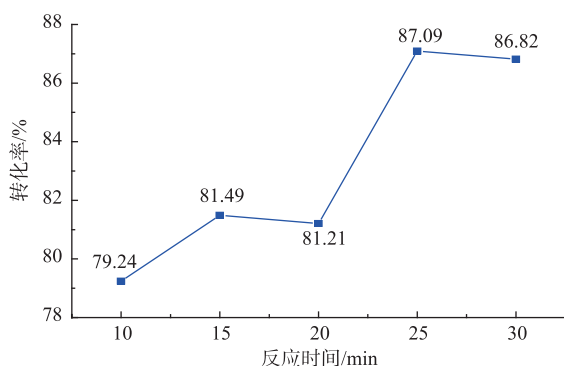


图 2 反应时间对油酸甲酯化转化率的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on methyl ester yield of oleic acid

2.1.2 甲醇油酸摩尔比对油酸甲酯化转化率的影响

为考察甲醇和油酸摩尔比对油酸甲酯化转化率的影响,其它实验条件设定与上述实验相似,只是将醇油摩尔比设置为 3:1~15:1。不同甲醇油酸摩尔比对油酸甲酯化转化率的影响见图 3。当甲醇和油酸的摩尔比由 3:1 增加至 9:1 时,油酸甲酯化的转化率也从 45.46% 增加到 81.21%。继续提升醇油摩尔比,油酸甲酯化的转化率则趋于平稳。一般而言,当醇油摩尔比达到 3:1 时,甲醇和油酸的反应即可顺利进行。随着反应的进行,甲醇则逐渐消耗,反应速率也随着逐渐下降。提高反应体系中甲醇含量则可以有效提高油酸甲酯化的转化率。但是,甲醇达到一定量后会使得油的浓度降低,不利于反应进行^[7]。

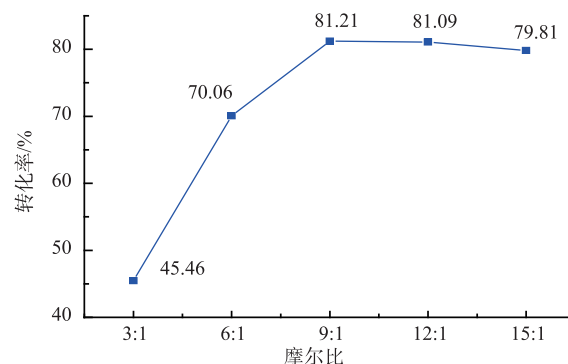


图 3 甲醇和油酸摩尔比对油酸甲酯化转化率的影响

Fig. 3 Effect of molar ratio of methanol and oleic acid on methyl ester yield of oleic acid

2.1.3 催化剂用量对油酸甲酯化转化率的影响

为考察催化剂添加量对油酸甲酯化转化率的影响,其它实验条件设定与上述实验相似,只是将催化剂质量分数设为 2%~6%。催化剂对油酸甲酯化转化率的影响见图 4。可以看出,随着催化剂添加量的逐渐增大,油酸甲酯化的转化率呈现出先增大后接近平稳的趋势。当催化剂质量分数增加到 5% 时,转化率升高到最大值为 89.76%。继续增加催化剂的添加量后,油酸甲酯化的转化率有所回落,基本维持在 88% 以上。这个现象可以解释为,适量的催化剂可以充分的催化反应体系顺利进行,并且在微波条件下形成微波热点,加快反应速率^[9]。

2.1.4 反应温度对油酸甲酯化转化率的影响

为考察反应温度对油酸甲酯化转化率的影响,其它实验条件设定与上述实验相似,只是将反应温度设置

为 50~65 ℃。反应温度对油酸甲酯化转化率的影响见图 5。从图中不难发现,随着反应温度的升高,油酸甲酯化的转化率呈现出不断上升的趋势。当反应温度为 65 ℃时,油酸甲酯化的转化率达到最高为 89.76%。由于甲醇的沸点为 64.7 ℃,当体系的反应温度超过 65 ℃后,甲醇的挥发量较大,甲醇的冷凝回收及反应体系中甲醇含量动态平衡的维持愈发困难^[10]。因此,选择 65 ℃作为反应的临界点,并以此为酯化反应的最佳温度。

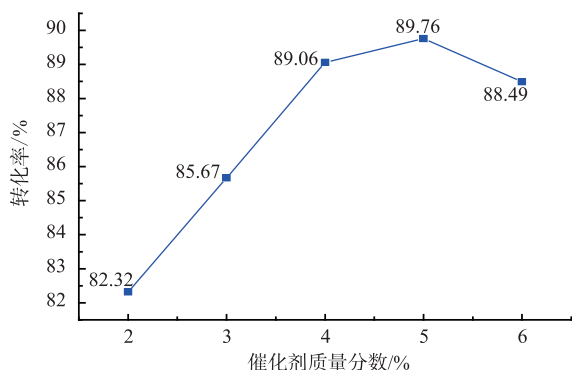


图 4 催化剂质量分数对油酸甲酯化转化率的影响

Fig. 4 Effect of catalyst content on methyl ester yield of oleic acid

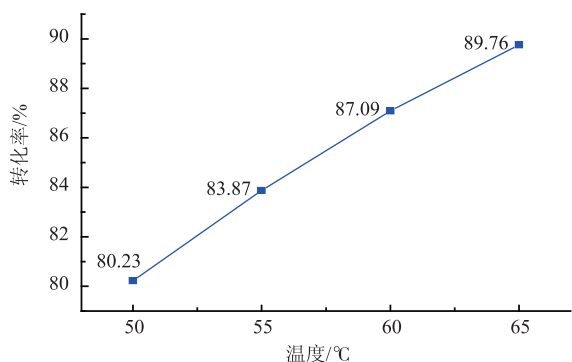


图 5 反应温度对油酸甲酯化转化率的影响

Fig. 5 Effect of reaction temperature on methyl ester yield of oleic acid

2.1.5 微波功率对油酸甲酯化转化率的影响 微波辅助条件下油酸甲酯化的转化率及反应速率都显著高于传统水浴加热条件。为考察微波功率对油酸甲酯化转化率的影响,其它实验条件设定与上述实验相似,将微波功率设置为 300~500 W。微波功率对自制催化剂催化活性的影响见图 6。

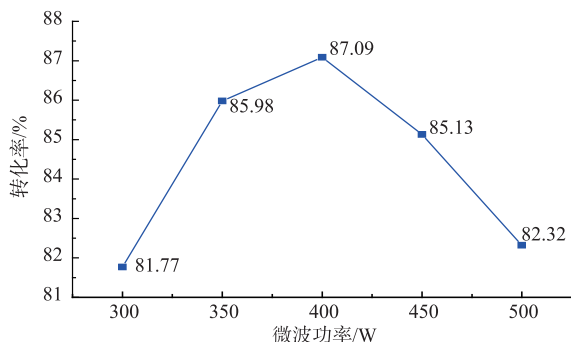


图 6 微波功率对油酸甲酯化转化率的影响

Fig. 6 Effect of microwave power on methyl ester yield of oleic acid

由图 6 可以看出,微波功率对油酸甲酯化转化率的影响显著。整体而言,随着微波功率的提高,油酸甲酯化转化率呈现先增大后减小的趋势。微波功率为 400 W 时,转化率达到最高值 87.09%。这可能是在不同微波功率下,一方面会引起反应体系的温度不同程度的升高,进而对反应转化率产生显著影响,另一方面是催化剂对微波的不同程度的吸收,可以作为第二热源为油酸的甲酯化反应提供能量。但是,随着吸收的微波量增大时,催化剂的催化活性功能团也会随着脱落,催化活性降低。因此,微波功率选取 400 W 左右。

2.2 正交试验优化结果

选取甲醇油酸摩尔比,催化剂添加量,反应时间 3 个因素进行正交优化分析,结果见表 1。

表 1 油酸甲酯化反应工艺的正交试验结果

Table 1 Results of orthogonal array experiments for methyl ester of oleic acid

序号	醇油摩尔比 A	反应时间 B/ min	催化剂质量 分数 C/%	转化率/%
1	9:1	20	4	82.05
2	9:1	25	5	89.76
3	9:1	30	6	89.34
4	10:1	20	5	88.49
5	10:1	25	6	92.70
6	10:1	30	4	89.90
7	11:1	20	6	90.18
8	11:1	25	4	92.29
9	11:1	30	5	93.97
K_1	87.05	86.91	88.08	
K_2	90.36	91.58	90.74	
K_3	92.15	91.07	90.74	
R	5.10	4.67	2.66	

由表 1 可以看出,以油酸甲酯化转化率为指标,可以得出最优的工艺条件是第九组实验,即醇油摩尔比为 11:1,反应时间为 30 min,催化剂的质量分数为 5%,在此工艺条件下油酸甲酯化的转化率高达 93.97%。根据极差大小可以看出,影响油酸甲酯化转化率的主次因素顺序为 $A > B > C$,即醇油摩尔比 > 反应时间 > 催化剂质量分数。

3 结 语

以绿豆为原料,采用碳化—磺化—洗涤—干燥的方法制备了一种新型碳基固体酸催化剂,并测定

其在微波辅助条件催化油酸与甲醇酯化反应的催化活性。微波辅助催化可以有效的提高油酸甲酯化的反应速率和转化率,反应条件对转化率影响显著,较为理想的反应工艺条件为微波功率为 400 W,反应温度为 65℃。在单因素实验的基础上经正交优化后可知,影响微波辅助催化油酸甲酯化转化率的主次因素的顺序为醇油摩尔比 > 反应时间 > 催化剂质量分数,最佳工艺条件为醇油摩尔比为 11:1,反应时间为 30 min,催化剂的质量分数为 5%,在此条件下油酸甲酯化的转化率高达 93.97%。

参考文献:

- [1] YUAN H, YANG B L, ZHU G L. Synthesis of biodiesel using microwave absorption catalysts [J]. **Energy Fuels**, 2009, 23(1): 548-552.
- [2] LEADBEATER N E, STENCEL L M. Fast, easy, preparation of biodiesel using microwave heating [J]. **Energy Fuels**, 2006, 20(5): 2281-2283.
- [3] ZHANG X L, Hayward D O. Applications of microwave dielectric heating in environment-related heterogeneous gas-phase catalytic systems[J]. **Inorganica Chimica Acta**, 2006, 359(11): 3421-3433.
- [4] ZHANG J W, WANG Y, YANG J J, et al. Microwave-assisted synthesis of potassium titanate nanowires [J]. **Materials Letters**, 2006, 60(24): 3015-3017.
- [5] 袁红, 刘慧昌. 微波强化固体酸催化酯化反应[J]. 中国油脂, 2013, 38(9): 60-63.
YUAN Hong, LIU Huichang. Microwave strengthen on solid acid-catalyzed esterification reaction [J]. **J China Oils and Fat**, 2013, 38(9): 60-63. (in Chinese)
- [6] 刘承先. 微波辅助酸性离子液体催化大豆油制备生物柴油[J]. 中国油脂, 2015, 40(7): 60-63.
LIU Chengxian. Microwave-assisted on catalyzing soybean biodiesel process by acidic ionic liquids [J]. **J China Oils and Fat**, 2015, 40(7): 60-63. (in Chinese)
- [7] 张增强, 孙楠, 高锦明, 等. 微波辅助棕榈油制备生物柴油的研究[J]. 中国油脂, 2008, 33(3): 53-55.
ZHANG Zengqiang, SUN Nan, GAO Jingming, et al. Research of microwave-assisted on catalyzing palm oil biodiesel process[J]. **J China Oils and Fat**, 2008, 33(3): 53-55. (in Chinese)
- [8] TODA M, TAKAGAKI A, OKATNURA M, et al. Green chemistry-biodiesel made with sugar catalyst [J]. **Nature**, 2005, 438(7065): 178.
- [9] SINTHUPINYO P, HABAKI H, EGASHIRA R. Factors influencing the use of various low-value oils in biodiesel production[J]. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, 2010, 43(2): 214-223.
- [10] MOTASEMI F, ANI F N. A review on microwave-assisted production of biodiesel[J]. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2012, 16(7): 4719-4733.