



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111036294 A

(43)申请公布日 2020.04.21

(21)申请号 202010018988.X

C11C 3/04(2006.01)

(22)申请日 2020.01.08

(71)申请人 福州大学

地址 350108 福建省福州市闽侯县福州大学城龙江北大道2号福州大学

(72)发明人 邱挺 黄友杰 林小城 王清莲
王晓达 黄智贤 李玲 叶长燊
王红星

(74)专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 修斯文 蔡学俊

(51)Int.Cl.

B01J 31/02(2006.01)

C07C 67/08(2006.01)

C07C 69/58(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种基于聚乙烯亚胺的多酸位点离子液体催化剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明属于催化剂制备技术领域,具体涉及一种基于聚乙烯亚胺的多酸位点离子液体催化剂及其制备方法,以聚乙烯亚胺为母体,将母体溶于有机溶剂中形成聚乙烯亚胺溶液,再将该溶液与1,3-丙磺酸内酯或1,4-丁磺酸内酯,在20-80℃搅拌下反应2-12h,反应停止后,除去溶剂制得内鎓盐;再将内鎓盐与有机酸或无机酸在甲醇、乙醇或去离子水中,20-80℃搅拌反应4-30h,反应结束后,去除溶剂得到多酸位点离子液体。采用本方法制备的催化剂具有酸位点多、催化活性高、热稳定性好等优点。将本发明制备的催化剂用于制备生物柴油中显示出良好的效果。

1. 一种基于聚乙烯亚胺的多酸位点离子液体催化剂的制备方法, 其特征在于: 包括下述步骤:

(1) 中间体的制备: 选用聚乙烯亚胺为母体, 将母体溶于有机溶剂中形成聚乙烯亚胺溶液, 再将该溶液与1,3-丙磺酸内酯或1,4-丁磺酸内酯, 在20-80℃搅拌下反应1-12h, 反应结束后除去溶剂得到中间体;

(2) 离子液体的制备: 将中间体与有机酸或无机酸在甲醇、乙醇或去离子水中, 20-80℃搅拌反应4-30h, 反应停止后去除溶剂制得离子液体。

2. 如权利要求1所述的一种基于聚乙烯亚胺的多酸位点离子液体催化剂的制备方法, 其特征在于: 所述有机溶剂为乙醇、甲醇、二甲基亚砷、丙酮、乙腈、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺中的一种。

3. 如权利要求1所述的一种基于聚乙烯亚胺的多酸位点离子液体催化剂的制备方法, 其特征在于: 所述聚乙烯亚胺的质量分数为1 ~ 100wt%。

4. 如权利要求1所述的一种基于聚乙烯亚胺的多酸位点离子液体催化剂的制备方法, 其特征在于: 所述聚乙烯亚胺与1,3-丙磺酸内酯或1,4-丁磺酸内酯的摩尔比为1:1 ~ 1:10。

5. 如权利要求1所述的一种基于聚乙烯亚胺的多酸位点离子液体催化剂的制备方法, 其特征在于: 所述有机酸为甲烷磺酸、对甲苯磺酸、三氟甲烷磺酸中的一种, 所述的无机酸为浓硫酸或磷钨酸。

6. 如权利要求1所述的一种基于聚乙烯亚胺的多酸位点离子液体催化剂的制备方法, 其特征在于: 所述有机酸或无机酸与中间体的摩尔比为1:1 ~ 1:10。

7. 如权利要求1~6任一项所述方法制备的一种基于聚乙烯亚胺的多酸位点离子液体催化剂。

8. 如权利要求1~6任一项所述方法制备的一种基于聚乙烯亚胺的多酸位点离子液体催化剂在催化制备生物柴油上的应用。

一种基于聚乙烯亚胺的多酸位点离子液体催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂制备技术领域,特别涉及一种基于聚乙烯亚胺的多酸位点离子液体催化剂及其制备方法,此催化剂能高效催化长链脂肪酸酯化反应,其未来有潜力应用到制备生物柴油方面。

背景技术

[0002] 随着化石能源的日渐枯竭及能源危机的出现,发展绿色环保的新型能源已成为必然趋势。生物柴油是由动植物油脂(或/和脂肪酸)与短链醇通过酯交换(或/和酯化)反应生成的脂肪酸酯类物质,是一种新型无污染的可再生能源,其燃烧性能可以与传统的石化柴油媲美,但燃烧后发动机排放出的尾气中有害物质比石化柴油降低50%左右,是替代石化柴油的理想燃料之一。

[0003] 目前,国内外工业化生产生物柴油的方法大多采用酯交换法,主要以 H_2SO_4 或 $NaOH$ 等强酸强碱为催化剂,催化油脂与甲醇反应转化生成生物柴油和甘油。其中,强碱性催化剂具有催化条件温和,反应快等优点,但对原料要求极高,原料油的含水量必须小于0.5%,酸值小于 $1mg/g$ KOH ,否则易发生皂化反应而降低催化活性。而强酸性催化剂对原料的含水量及酸值没有特殊要求,但其反应时间长,具有腐蚀性,对设备要求高。两者均存在催化剂不易回收,后处理中易产生大量废水,造成环境污染等问题。这些因素都增加了生产成本。因此,寻找一类高效、环保的绿色催化剂催化制备生物柴油,收到许多学者的高度关注。

[0004] 离子液体因具有可设计性、热稳定性好、耐腐蚀性和高催化活性等性质受到广泛关注,被称为一种绿色催化剂。离子液体通常的制备方法是由烷基咪唑、烷基吡啶或脂肪胺为母体经过季铵化与磺化后再与有机酸或无机酸解离制得。

[0005] Wang等发表在《燃料》(2018年,216期,364-370页)的文章中提到以一系列1-烯丙基咪唑鎓盐类磺酸功能化离子液体的制备及其在生物柴油制备中的应用。主要是用1,3-丙磺酸内酯功能化1-烯丙基咪唑后与系列有机或无机酸反应制备离子液体催化剂。该类1-烯丙基咪唑鎓盐离子液体催化剂催化棕榈酸与甲醇酯化制备生物柴油效果良好,产率均在98%以上。但该发明所制备的离子液体分子量 / 活性位点比例高,催化反应条件苛刻,催化剂用量大,反应时间长。且催化剂为液态不易分离回收使用。

[0006] 中国专利公开号CN102628008A公开了一种聚合型离子液体催化废弃油脂合成生物柴油的方法。尽管该方法使用二乙烯基苯聚合型离子液体催化合成生物柴油催化活性高,选择性好且易回收,但这种聚合型离子液体制备过程复杂繁琐,限制了其在工业上大规模应用。

[0007] 综上所述,通常用于催化制备生物柴油的离子液体催化剂,存在催化活性低和不易分离回收等不足。前者是由于大多数离子液体的碱性母体(N-甲基取代咪唑、吡啶、三级胺)只能提供一个活性位点,因而离子液体催化剂提供的酸位点较少;后者则是因为在制备生物柴油过程中的初始原料和最终产物大部分为液态,使得离子液体催化剂在反应结束

后,不易从反应产物中分离回收,从而很难进行重复使用。所以,本发明以聚乙烯亚胺为母体,采用常规两步法制备一种具有多酸位点和热稳定性好的离子液体催化剂,提高催化剂活性及使催化剂易于从产物中分离,对于工业上制备生物柴油具有重大意义。

发明内容

[0008] 针对现有技术存在的问题,本发明提供一种基于聚乙烯亚胺的多酸位点离子液体催化剂及制备方法。具体地,以聚乙烯亚胺为母体,所制备的离子液体催化剂活性高、热稳定性好、回收率高,可以作为一种更加高效稳定的催化剂。

[0009] 为了实现上述目的,本发明采用如下方案:

一种制备如上述基于聚乙烯亚胺的多酸位点离子液体催化剂的制备方法,具体的制备方法如下:

(1) 中间体的制备:选用聚乙烯亚胺为母体,将母体溶于有机溶剂中形成聚乙烯亚胺溶液,再将该溶液与1,3-丙磺酸内酯或1,4-丁磺酸内酯,在20-80℃搅拌下反应2-12h,反应结束后除去溶剂得到中间体;

(2) 离子液体的制备:将中间体与有机酸或无机酸在甲醇、乙醇或去离子水中,20-80℃搅拌反应6-30h,反应停止,去除溶剂制得离子液体。

[0010] 其中所述有机溶剂为乙醇、甲醇、二甲基亚砷、丙酮、乙腈、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺中的一种。

[0011] 其中所述聚乙烯亚胺的质量分数为1 ~ 100wt%

其中所述聚乙烯亚胺与1,3-丙磺酸内酯或1,4-丁磺酸内酯的摩尔比为1:1 ~ 1:10

其中所述有机酸为甲烷磺酸、对甲苯磺酸、三氟甲烷磺酸中的一种,所述的无机酸为浓硫酸或磷钨酸。

[0012] 其中所述有机酸或无机酸与中间体的摩尔比为1:1 ~ 1:10。

[0013] 所述方法制备的一种基于聚乙烯亚胺的多酸位点离子液体催化剂在催化制备生物柴油上的应用。

[0014] 本发明的显著优点在于:

与《燃料》(2018年,216期,364-370页)中所报道的1-烯丙基咪唑鎓盐类磺酸功能化离子液体相比。由于本发明提供采用的母体聚乙烯亚胺其碱性远高于1-烯丙基咪唑,从而使本发明所制备的离子液体具有更高的解离常数,在反应中催化剂能释放出更多的活性位点,因此可以显著提高催化剂的催化活性。与中国专利公开号CN102628008A公开的聚合型离子液体催化剂相比。聚合型离子液体催化剂制备时间长,且过程复杂繁琐。而本发明采用的聚乙烯亚胺离子液体催化剂分子量大,从而呈固态形貌,只需通过常规的合成离子液体方法就能达到易回收的目的,而且具有酸位点多、催化活性高、热稳定性好等优点。

[0015] 本发明提供的基于聚乙烯亚胺离子液体催化剂其制备方法条件温和,过程简单,可有效降低催化剂制备的成本。将本发明的离子液体应用于油酸和甲醇制备生物柴油的生产中取得了良好效果,因此具有巨大的应用前景。

[0016] 具体实施方式

通过以下具体的实施例对本发明作进一步的阐述。

[0017] 实施例1

将质量分数为5wt%的聚乙烯亚胺的甲醇溶液滴加到1,3-丙磺酸内酯(PS)中(聚乙烯亚胺与1,3-丙磺酸内酯的摩尔比为1:1),在40℃下反应8h,反应结束后洗涤、干燥得到中间体。将甲烷磺酸加入中间体的甲醇溶液中(控制甲烷磺酸与中间体的摩尔比为:1:1),在40℃下反应16h,反应后去除溶剂、洗涤干燥后得到离子液体催化剂,其酸交换容量为2.69 mmol/g。

[0018] 应用例1

将甲醇和油酸以醇酸摩尔比10:1加入反应釜,再加入上述离子液体催化剂,催化剂加入量为油酸质量的1.0%,反应温度为50℃,反应1h,得到生物柴油粗产物,再经减压蒸馏去除甲醇,得到生物柴油精制产物,通过气相色谱分析计算生物柴油收率,生物柴油收率为93.87%。

[0019] 实施例2

将质量分数为10wt%的聚乙烯亚胺的甲醇溶液滴加到1,3-丙磺酸内酯(PS)中(聚乙烯亚胺与1,3-丙磺酸内酯的摩尔比为1:2),在50℃的温度下反应6h,反应结束后洗涤、干燥得到中间体。将对甲苯磺酸加入中间体的乙醇溶液中(控制对甲苯磺酸与中间体的摩尔比为:1:2),在50℃下反应12h,反应后去除溶剂、洗涤干燥后得到离子液体催化剂,其酸交换容量为2.81 mmol/g。

[0020] 应用例2

将制备的离子液体催化剂用于油酸与甲醇制备生物柴油,应用条件与实施例1相同,生物柴油收率为94.12%。

[0021] 实施例3

将质量分数为50wt%的聚乙烯亚胺的甲醇溶液滴加到1,3-丙磺酸内酯(PS)中(聚乙烯亚胺与1,3-丙磺酸内酯的摩尔比为1:3),在30℃的温度下反应10h,反应结束后洗涤、干燥得到中间体。将三氟甲烷磺酸加入中间体的去离子水溶液中(控制三氟甲烷磺酸与中间体的摩尔比为:1:3),在30℃下反应20h,反应后去除溶剂、洗涤干燥后得到离子液体催化剂,其酸交换容量为2.89 mmol/g。

[0022] 应用例3

将制备的离子液体催化剂用于油酸与甲醇制备生物柴油,应用条件与实施例1相同,生物柴油收率为94.36%。

[0023] 实施例4

将质量分数为20wt%的聚乙烯亚胺的甲醇溶液滴加到1,3-丙磺酸内酯(PS)中(聚乙烯亚胺与1,3-丙磺酸内酯的摩尔比为1:4),在70℃的温度下反应2h,反应结束后洗涤、干燥得到中间体。将浓硫酸加入中间体的甲醇溶液中(控制浓硫酸与中间体的摩尔比为:1:4),在70℃下反应4h,反应后去除溶剂、洗涤干燥后得到离子液体催化剂,其酸交换容量为3.04 mmol/g。

[0024] 应用例4

将制备的离子液体催化剂用于油酸与甲醇制备生物柴油,应用条件与实施例1相同,生物柴油收率为95.18%。

[0025] 实施例5

将质量分数为20wt%的聚乙烯亚胺的甲醇溶液滴加到1,3-丙磺酸内酯(PS)中(聚乙烯

亚胺与1,3-丙磺酸内酯的摩尔比为1:5),在60℃的温度下反应4h,反应结束后洗涤、干燥得到中间体。将磷钨酸加入中间体的去离子水溶液中(控制磷钨酸与中间体的摩尔比为:1:5),在60℃下反应10h,反应后去除溶剂、洗涤干燥后得到离子液体催化剂,其酸交换容量为3.14 mmol/g。

[0026] 应用例5

将制备的离子液体催化剂用于油酸与甲醇制备生物柴油,应用条件与实施例1相同,生物柴油收率为95.60 %。

[0027] 实施例6

将质量分数为20wt%的聚乙烯亚胺的甲醇溶液滴加到1,3-丙磺酸内酯(PS)中(聚乙烯亚胺与1,3-丙磺酸内酯的摩尔比为1:6),在50℃的温度下反应4h,反应结束后洗涤、干燥得到中间体。将甲烷磺酸加入中间体的乙醇溶液中(控制甲烷磺酸与中间体的摩尔比为:1:6),在50℃下反应8h,反应后去除溶剂、洗涤干燥后得到离子液体催化剂,其酸交换容量为2.57 mmol/g。

[0028] 应用例6

将制备的离子液体催化剂用于油酸与甲醇制备生物柴油,应用条件与实施例1相同,生物柴油收率为93.49 %。

[0029] 实施例7

将质量分数为20wt%的聚乙烯亚胺的甲醇溶液滴加到1,3-丙磺酸内酯(PS)中(聚乙烯亚胺与1,3-丙磺酸内酯的摩尔比为1:8),在60℃的温度下反应3h,反应结束后洗涤、干燥得到中间体。将对甲苯磺酸加入中间体的乙醇溶液中(控制对甲苯磺酸与中间体的摩尔比为:1:8),在60℃下反应8h,反应后去除溶剂、洗涤干燥后得到离子液体催化剂,其酸交换容量为2.51 mmol/g。

[0030] 应用例7

将制备的离子液体催化剂用于油酸与甲醇制备生物柴油,应用条件与实施例1相同,生物柴油收率为93.32 %。

[0031] 实施例8

将质量分数为10wt%的聚乙烯亚胺的甲醇溶液滴加到1,3-丙磺酸内酯(PS)中(聚乙烯亚胺与1,3-丙磺酸内酯的摩尔比为1:10),在30℃的温度下反应12h,反应结束后洗涤、干燥得到中间体。将三氟甲烷磺酸加入中间体的甲醇溶液中(控制三氟甲烷磺酸与中间体的摩尔比为:1:10),在30℃下反应24h,反应后去除溶剂、洗涤干燥后得到离子液体催化剂,其酸交换容量为2.45 mmol/g。

[0032] 应用例8

将制备的离子液体催化剂用于油酸与甲醇制备生物柴油,应用条件与实施例1相同,生物柴油收率为93.11 %。

[0033] 实施例9

将质量分数为10wt%的聚乙烯亚胺的甲醇溶液滴加到1,3-丙磺酸内酯(PS)中(聚乙烯亚胺与1,3-丙磺酸内酯的摩尔比为1:10),在50℃的温度下反应8h,反应结束后洗涤、干燥得到中间体。将浓硫酸加入中间体的去离子水溶液中(控制浓硫酸与中间体的摩尔比为:1:10),在50℃下反应16h,反应后去除溶剂、洗涤干燥后得到离子液体催化剂,其酸交换容量

为2.37 mmol/g。

[0034] 应用例9

将制备的离子液体催化剂用于油酸与甲醇制备生物柴油,应用条件与实施例1相同,生物柴油收率为92.95 %。

[0035] 实施例10

将质量分数为10wt%的聚乙烯亚胺的甲醇溶液滴加到1,3-丙磺酸内酯(PS)中(聚乙烯亚胺与1,3-丙磺酸内酯的摩尔比为1:10),在50℃的温度下反应10h,反应结束后洗涤、干燥得到中间体。将对甲苯磺酸加入中间体的去离子水溶液中(控制对甲苯磺酸与中间体的摩尔比为:1:10),在50℃下反应20h,反应后去除溶剂、洗涤干燥后得到离子液体催化剂,其酸交换容量为2.29 mmol/g。

[0036] 应用例10

将制备的离子液体催化剂用于油酸与甲醇制备生物柴油,应用条件与实施例1相同,生物柴油收率为92.68 %。

[0037] 实施例11

将质量分数为10wt%的聚乙烯亚胺的甲醇溶液滴加到1,3-丙磺酸内酯(PS)中(聚乙烯亚胺与1,3-丙磺酸内酯的摩尔比为1:10),在50℃的温度下反应10h,反应结束后洗涤、干燥得到中间体。将对甲苯磺酸加入中间体的去离子水溶液中(控制对甲苯磺酸与中间体的摩尔比为:1:10),在50℃下反应14h,反应后去除溶剂、洗涤干燥后得到离子液体催化剂,其酸交换容量为2.11 mmol/g

应用例11

将制备的离子液体催化剂用于油酸与甲醇制备生物柴油,应用条件与实施例1相同,生物柴油收率为92.17%。

[0038] 以上实施例的结果表明,采用本发明的制备方法,通过控制催化剂制备过程中的各种条件,包括有机酸或无机酸种类、溶剂的种类及其浓度,反应的温度和时间,可以有效控制所制备的离子液体的性质,并可以从中筛选出具有优异催化性能的离子液体催化剂,使之具备在制备生物柴油方面大规模应用的条件。

[0039] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。