



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101735371 A

(43) 申请公布日 2010.06.16

(21) 申请号 200910217977.8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009.12.10

C08F 212/08 (2006.01)

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

C08F 212/36 (2006.01)

C08F 8/30 (2006.01)

B01J 31/08 (2006.01)

B01J 31/40 (2006.01)

(72) 发明人 陈继 龙涛 邓岳锋 祝丽荔

B01J 38/64 (2006.01)

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任
公司 22001

C11C 3/10 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

代理人 马守忠

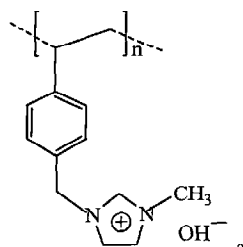
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

(54) 发明名称

含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂及制法和在制备生物柴油的应用

(57) 摘要

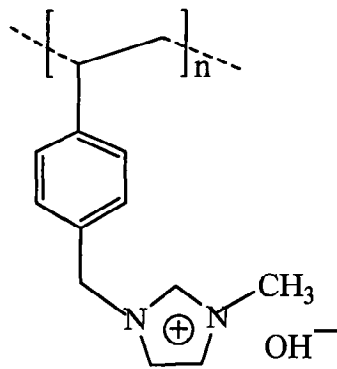
本发明涉及含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂及制法和在制备生物柴油的应用。含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂,其特征结构式如下:



本发明提供的

含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂,作为催化剂用于生物柴油的制备。所述的催化剂克服了离子液体回收困难的问题,通过简单的过滤就可以回收催化剂。所述的催化剂可以再生重复循环使用。循环使用催化活性稳定,再生重复循环三次使用后生物柴油的转化率为 90%,是制备生物柴油的较理想催化剂。所述的催化剂在制备生物柴油中用法,采用常规设备,反应温度只有 40~60°C,条件温和,节约能耗。

1. 含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂,其特征在于结构式如下:



2. 如权利要求 1 所述的含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂的制备方法,其特征在于,步骤和条件如下:

氯甲基化的苯乙烯-二乙烯苯共聚物与 N,N-二甲基甲酰胺,按重量 g : 体积 mL 的比为 1 : 2 溶胀,置于磁力搅拌器上搅拌 2h,然后加入 N-甲基咪唑,N-甲基咪唑:氯甲基化的苯乙烯-二乙烯苯共聚物的质量比为 2 : 1-1 : 2,加热升温至 40℃水浴中回流 72h,反应结束后,将该树脂过滤,乙醇洗涤,干燥,得含咪唑结构的氯型阴离子树脂;进一步将含咪唑结构的氯型阴离子树脂用 NaOH 的甲醇溶液进行阴离子交换,在 40℃水浴中回流 24h,经甲醇洗涤,干燥,得到含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂;所述的 NaOH 的甲醇溶液加入量由如下配比决定:含咪唑结构的氯型阴离子树脂的阴离子 Cl⁻ : NaOH 摩尔比为 1 : 10-1 : 30。

3. 如权利要求 1 所述的含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂在制备生物柴油的应用,其特征在于,其作为制备生物柴油的催化剂。

4. 如权利要求 3 所述的含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂作为制备生物柴油的催化剂的用法,其步骤和条件如下:

豆油和甲醇按照摩尔比为 1 : 6 ~ 1 : 20 加入反应器中,然后加入含咪唑结构的氢氧根型阴离子交换树脂作为催化剂,所述的含咪唑结构的氢氧根型阴离子交换树脂:豆油的质量比为 0.5 : 100 ~ 10 : 100,加热升温 40 ~ 60℃后,恒温搅拌回流 8h,反应终止后过滤回收 ROH,静置分层,分离两相,得到生物柴油;

所述的含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂催化剂,可以再生重复循环使用;其再生的方法如下:

将含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂用于催化反应完成后,过滤取出该树脂,用甲醇洗涤后将其浸泡在 NaOH 甲醇溶液中 24h,然后用甲醇洗涤,干燥,得到再生的含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂;所述的 NaOH 甲醇溶液用量为:含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂的碱性位与 NaOH 的摩尔比为 1 : 10-1 : 30。

含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂及制法和在制备生物柴油的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂及制法和在制备生物柴油的应用。

背景技术

[0002] 随着全球石油资源的日益枯竭和能源需求的日益增长,以及石油类燃料引起的环境污染等问题,开发绿色环保的非石油类的可再生能源是未来能源发展的主体思路。生物柴油由于具有可再生、环保性、可替代现有石油类燃料的优点,引起了世界各国的高度重视,成为最受欢迎的石油类替代产品。

[0003] 目前生物柴油的工业生产主要是以豆油、油菜籽油、花生油、棕榈油、棉籽油及动物油脂、废餐饮油等为原料,在一定条件下与甲醇进行酯交换反应,将原料中的甘油三酸酯中的甘油取代下来,生成长链脂肪酸甲酯类物质。传统的化学法通常采用强酸(如硫酸等)或强碱(如氢氧化钠或氢氧化钾等)作为催化剂,这种方法虽然使用的催化剂价格便宜,反应条件相对温和,反应速率快,但这些催化剂具有强腐蚀性,反应后不易分离回收,需对产物进行中和、水洗等后续处理,使得工艺流程复杂和生产成本增加,同时产生大量的废水和废渣对环境污染大。因此开发环境友好的催化剂成为生产生物柴油过程中的关键技术。

[0004] 固体催化剂具有活性高,选择性好及反应条件温和和产物易于分离等优点。但常规超强固体碱大多制备复杂,成本昂贵,强度较差,极易被大气中的 CO_2 、 H_2O 等杂质污染。离子交换树脂分为阴离子交换树脂和阳离子交换树脂,阴离子交换树脂从反应机理和催化活性均好于阳离子交换树脂。目前报道的阴离子交换树脂有PA306s(N. S. Kitakawa, H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, *Bioresour. Technol.* 2007, 98, 416-421), Marathon MSA(M. Kim, S. O. Salley, K. Y. S. Ng, *Energy Fuels*. 2008, 22, 3594-3599), A26(Y. J. Liu, E. Lotero, J. G. Goodwin Jr., C. Q. Lu, *J. Catal.* 2007, 246, 428-433)等,其中以苯乙烯-二乙烯苯共聚物为基体较多,键合基团为季铵盐。PA306s具有较大的比表面积,因而其催化活性较好,但是由于其不能提供充足的碱性位,反应两个小时后产率没有明显提高,而且以聚苯乙烯为基体的树脂机械强度较差,易脆。而Marathon MSA与A26对酯交换反应的催化作用均较弱,季铵盐阳离子基团在碱性环境不稳定,催化活性易失活。

[0005] 离子液体是由有机阳离子和无机或有机阴离子构成的,在室温或室温附近温度下呈液态的盐类,离子液体同时具有液体酸的高密度反应活性位和固体酸的不挥发,结构和酸性可调性,良好的热稳定的优点,因此离子液体被称为一种新型的环境友好的绿色溶剂和液体酸催化剂。吴芹等(Q. Wu, H. Chen, M. Han, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007, 46, 7955-7960)利用带 $-\text{SO}_3\text{H}$ 官能团的B酸离子液体催化棉籽油酯交换反应制备生物柴油,结果表明,磺酸类B酸离子液体具有很好的催化活性,其催化活性与阳离子中的含氮官能团和碳链长度有关。中国专利CN1696248A中公开了烷基咪唑、烷基吡啶、季铵盐等酸性或碱性离子液体催化制备生物柴油的方法。上述离子液体酸催化制备生物柴油的过程中存在离子液体与副产物甘油不易分离,而且甘油的粘度和熔点都很高,增大了离子液体和甘油的分离难度,由于

离子液体的价格较高,因此工业推广受到限制。

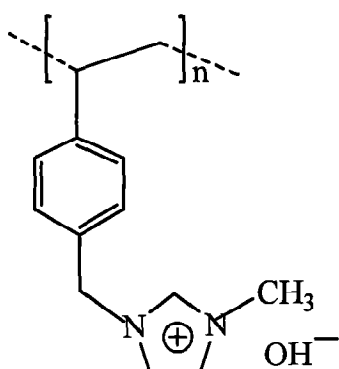
发明内容

[0006] 为了克服上述离子液体体系的缺点,可以将离子液体阳离子部分如咪唑官能团、吡啶官能团等通过共价键的方式固定在高分子载体上,制备出新型阴离子交换树脂。本发明制备的含咪唑结构的强碱阴离子树脂具有较高的比表面积和良好的稳定性,在催化制备生物柴油过程中具有较高的催化性能,研究出了一种环境友好的高效且成本低廉的生物柴油催化剂和制备新方法,有望应用于工业化生产。

[0007] 本发明的目的是提供含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂及制法和在制备生物柴油的应用。

[0008] 本发明提供的含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂,其结构式如下:

[0009]



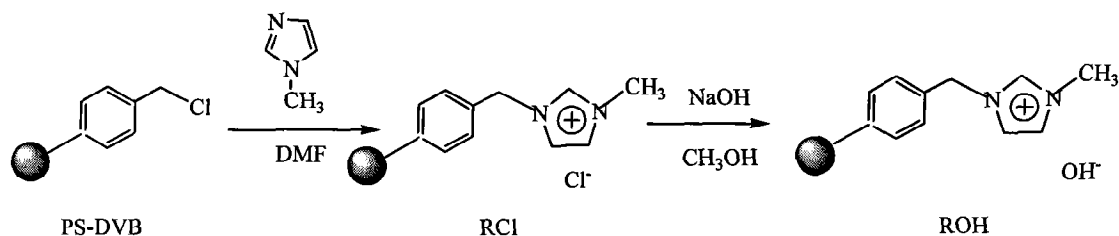
[0010] 含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂的理化性质如下:

[0011]

外观	粒度 (mm)	碱性位含量 (mmol/g)	热稳定性 (°C)	孔大小 (nm)	孔体积 (cm ³ /g)	表面积 (m ² /g)
黄色圆球形	0.32-1.25	3.12	223.61	6.80	0.20	131

[0012] 本发明提供的含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂的制备原理是:

[0013]



[0014] 式中 PS-DVB 是氯甲基化的苯乙烯-二乙烯苯共聚物, RCl 指的是含咪唑结构的氯型阴离子树脂, ROH 是含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂, DMF 是 N, N-二甲基甲酰胺。

[0015] 含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂的制备方法如下:

[0016] PS-DVB 与 DMF, 按重量 g : 体积 mL 的比为 1 : 2 溶胀, 置于磁力搅拌器上搅拌 2h,

然后加入 N- 甲基咪唑, N- 甲基咪唑 :PS-DVB 的质量比为 2 : 1-1 : 2, 加热升温至 40℃ 水浴中回流 72h, 反应结束后, 将该树脂过滤, 乙醇洗涤, 干燥, 得 RC1 ; 进一步将 RC1 树脂用 NaOH 的甲醇溶液进行阴离子交换, 在 40℃ 水浴中回流 24h, 经甲醇洗涤, 干燥, 得到含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂 ; 所述的 NaOH 的甲醇溶液加入量由如下配比决定 : RC1 的阴离子 Cl⁻ : NaOH 摩尔比为 1 : 10-1 : 30。

[0017] 含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂作为催化剂制备生物柴油。这种含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂, 还可用于其他强碱催化反应, 如酯化反应, Knoevenagel 缩合, Aldol 缩合和 Michael 加成等有机反应。

[0018] 含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂作为制备生物柴油的催化剂的用法, 其步骤和条件如下 :

[0019] 豆油和甲醇按照摩尔比为 1 : 6 ~ 1 : 20 加入反应器中, 然后加入含咪唑结构的氢氧根型阴离子交换树脂作为催化剂, 所述的含咪唑结构的氢氧根型阴离子交换树脂 : 豆油的质量比为 0.5 : 100 ~ 10 : 100, 加热升温 40 ~ 60℃ 后, 恒温搅拌回流 8h, 反应终止后过滤回收 ROH, 静置分层, 分离两相, 得到生物柴油 ;

[0020] 所述的含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂催化剂, 可以再生重复循环使用。所述的催化剂循环使用催化活性稳定, 三次使用后生物柴油的转化率为 90.33%, 是制备生物柴油的较理想催化剂。五次使用后生物柴油的转化率为 85.71%, 生物柴油的产率并没有显著下降。

[0021] 所述的含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂在制备生物柴油作为催化剂的再生的方法的步骤如下 :

[0022] 将 ROH 用于催化反应完成后, 过滤取出该树脂, 用甲醇洗涤后将其浸泡在 NaOH 甲醇溶液中 24h, 然后用甲醇洗涤, 干燥, 得到再生的含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂 ; 所述的 NaOH 甲醇溶液用量为 : 含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂的碱性位与 NaOH 的摩尔比为 1 : 10-1 : 30。

[0023] 有益效果 : (1) 本发明提供的含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂, 作为催化剂用于生物柴油的制备。所述的催化剂克服了离子液体回收困难的问题, 通过简单的过滤就可以回收催化剂。(2) 所述的催化剂可以再生重复循环使用。循环使用催化活性稳定, 再生重复循环三次使用后生物柴油的转化率为 90%, 是制备生物柴油的较理想催化剂。(3) 所述的催化剂在制备生物柴油中用法, 采用常规设备, 反应温度只有 40 ~ 60℃, 条件温和, 节约能耗。

附图说明

[0024] 图 1PS-DVB, RC1, ROH 的红外光谱谱图。

[0025] 图 2PS-DVB 和 ROH 的热重曲线。

具体实施方式

[0026] 实施例 1 含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂的制备

[0027] 将 20g PS-DVB 在 40mL DMF 中溶胀, 置于磁力搅拌器上搅拌 2h。然后加入 10g N- 甲基咪唑, 加热升温至 40℃ 水浴中回流 72h, 反应结束后, 将该树脂过滤, 乙醇洗涤, 干燥, 得

RC1。进一步将 RC1 树脂用 NaOH 的甲醇溶液进行阴离子交换,在 40℃水浴中回流 24h,经甲醇洗涤,干燥,制备出 ROH。所述的 NaOH 的甲醇溶液加入量由如下配比决定:RC1 的阴离子 Cl^- : NaOH 摩尔比为 1:10。

[0028] 从图 1 可看出,在 PS-DVB 的红外光谱中 1264cm^{-1} 是 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中 $-\text{CH}_2-$ 的特征峰,在 RC1 和 ROH 的红外光谱中都没有这个特征峰。在 RC1 和 ROH 的红外光谱图中可以看出对应的 1572cm^{-1} 和 1161cm^{-1} 与 1573^{-1} and 1161^{-1}cm^{-1} 波动频率分别为咪唑环上 C=C 的震动吸收峰和 C-N 的震动吸收峰。这说明 PS-DVB 上的 Cl 被 N-甲基咪唑所取代。从图 2 可看出,PS-DVB 和 ROH 的分解温度分别为 251.02°C 和 223.61°C 。ROH 在 90°C 有质量的减少是树脂中的水蒸发所致。因此,ROH 具有很好的热稳定性。通过元素分析和比表面的测定,ROH 中含有 OH⁻ 碱性位为 3.12mmol/g ,比表面积为 $131.18\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0029] 实施例 2

[0030] N-甲基咪唑用量为 40g, NaOH 的甲醇溶液加入量为:RC1 的阴离子 Cl^- : NaOH 摩尔比为 1:20,其余的同实施例 1。

[0031] 实施例 3

[0032] N-甲基咪唑用量为 20g, NaOH 的甲醇溶液加入量为:RC1 的阴离子 Cl^- : NaOH 摩尔比为 1:30,其余的同实施例 1。

[0033] 实施例 4 含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂作为催化剂制备生物柴油

[0034] 将 20g 豆油及 8.61g 甲醇加入反应器中,然后加入 ROH 作为催化剂,所述的 ROH 的加入量为 0.1g,加热升温 50°C 后,恒温搅拌回流 8h。反应终止后得到生物柴油,产率为 34.55%。

[0035] 实施例 5 催化剂 ROH 用量为 0.5g,其余的同实施例 4。生物柴油的产率为 93.78%。

[0036] 实施例 6 催化剂 ROH 用量为 1.0g,加热升温 40°C ,其余的同实施例 4。生物柴油的产率为 80.82%。

[0037] 实施例 7 催化剂 ROH 用量为 1.5g,加热升温 60°C ,其余的同实施例 4。生物柴油的产率为 41.28%。

[0038] 实施例 8 催化剂 ROH 用量为 2.0g,其余的同实施例 4。生物柴油的产率为 27.68%。

[0039] 实施例 9 将 20g 豆油及 4.31g 甲醇加入反应器中,加入催化剂 ROH 0.5g,加热升温 50°C 后,恒温搅拌回流 8h,反应终止后得到生物柴油。产率为 23.35%。

[0040] 实施例 10 加入甲醇 6.46g,加热升温 40°C ,其余的同实施例 9。生物柴油的产率为 81.34%。

[0041] 实施例 11 加入甲醇 8.61g,其余的同实施例 9。生物柴油的产率为 98.00%。

[0042] 实施例 12 加入甲醇 11.48g,加热升温 60°C ,其余的同实施例 9。生物柴油的产率为 98.05%。

[0043] 实施例 13 加入甲醇 14.35g,其余的同实施例 9。生物柴油的产率为 98.75%。

[0044] 实施例 14 一种含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂的再生将 ROH 催化反应完成后,过滤取出树脂,用甲醇洗涤,将其浸泡在 NaOH 甲醇溶液中 24h,所述的 NaOH 甲醇溶液用量为:ROH 的碱性位与 NaOH 的摩尔比为 1:10,然后用甲醇洗涤,干燥。

[0045] 实施例 15

[0046] 所述的 NaOH 甲醇溶液用量为:ROH 的碱性位与 NaOH 的摩尔比为 1:20,其余的同

实施例 14。

[0047] 实施例 16

[0048] 所述的 NaOH 甲醇溶液用量为 :ROH 的碱性位与 NaOH 的摩尔比为 1 : 30,其余的同实施例 14。

[0049] 实施例 17 含咪唑结构的氢氧根型阴离子树脂催化剂重复使用性能

[0050] 将 20g 豆油及 8.61g 甲醇加入反应器中,加入催化剂 ROH 0.5g,加热升温 50℃后,恒温搅拌回流 8h。反应完成后,过滤取出树脂,将该树脂经实施例 15 再生后,再次加料重复酯交换反应,结果列于表 1。酯交换反应按照上述过程重复使用五次后,生物柴油的产率并没有显著下降。

[0051] 表 1 催化剂重复使用对其催化效果的影响

[0052]

循环次数	1	2	3	4	5
转化率	93.78%	92.03%	90.33%	89.50%	85.71%

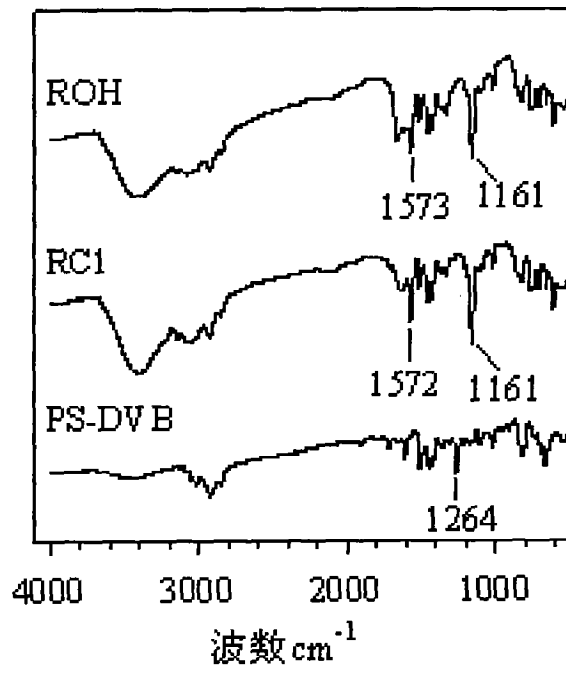


图 1

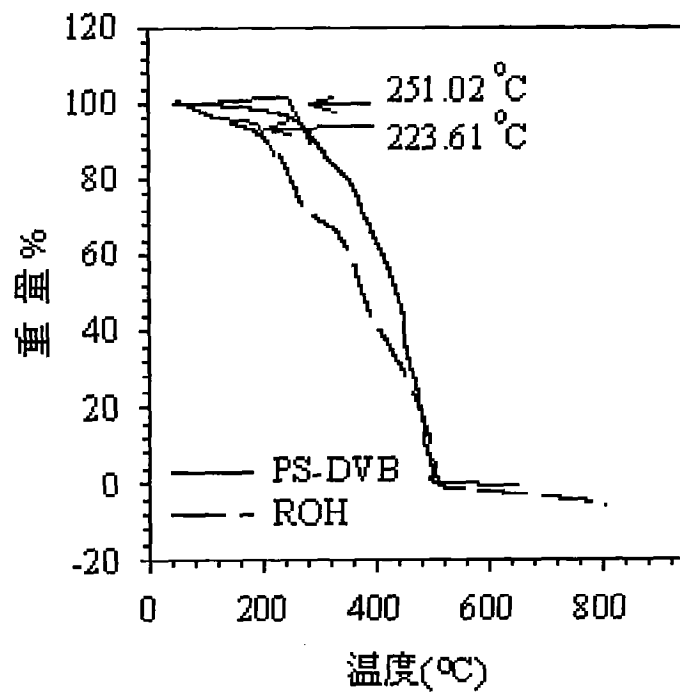


图 2