

SO₄²⁻/TiO₂ 催化环氧生物柴油制备 环境友好润滑油的研究

潘晶晶,任庆功,徐庆瑞,陈 诚,郑爱华,李为民*

(常州大学石油化工学院,江苏常州 213164)

摘要:以沉淀-浸渍法制备的固体酸 SO₄²⁻/TiO₂ 为催化剂,环氧生物柴油(环氧菜籽油甲酯)和异辛醇为原料,进行异构醚化催化开环反应,合成环境友好润滑油并对其结构进行表征;考察配料比、反应时间、反应温度及催化剂质量分数(催化剂质量/环氧生物柴油的质量)对环氧生物柴油开环反应的影响,得到较佳反应条件,并对最终产品进行相关性能指标分析检测。结果表明:当反应时间为 15 h,反应温度为 90℃,醇油摩尔比为 4:1,催化剂质量分数为 3% 时,所合成的改性生物柴油的热稳定性好,可以作为润滑油使用。

关键词:固体酸;环氧生物柴油;开环反应;性能

中图分类号:TQ645

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)02-0078-04

Synthesis of environment friendly lubricants by epoxy biodiesel using SO₄²⁻/TiO₂ as catalyst

PAN Jing-jing, REN Qing-gong, XU Qing-rui, CHEN Cheng, ZHENG Ai-hua, LI Wei-min*

(College of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The SO₄²⁻/TiO₂ solid acid are prepared by precipitation and impregnation, and their structures are characterized by using FT-IR and XRD. With epoxy biodiesel (epoxy rapeseed oil methyl ester) and isooctanol as raw materials and SO₄²⁻/TiO₂ as catalyst, the environment friendly lubricants are synthesized by heterogeneous etherification ring-opening reaction. The influences of ratio of alcohol to oil, reaction time and temperature, and dosage of catalyst on the ring-opening reaction of epoxy biodiesel are studied. The optimal reaction conditions are shown as follows: 15 hours of reaction time, 90℃ of reaction temperature, 4:1 molar ratio of alcohol to oil and 3% (mass of catalyst/mass of epoxy biodiesel) of catalyst. Under the optimized condition, the obtained modified biodiesel has good thermal stability can be used as lubricants.

Key words: solid acid; epoxy biodiesel; ring-opening reaction; performance

近年来,随着世界石油资源的日益枯竭和环境的日益恶化,利用可再生资源代替石油化工原料显得十分重要^[1-2]。生物柴油具有易生物降解、低毒、低挥发性、高黏度指数以及优良润滑性能等特性,具备与普通柴油相近的性能。生物柴油环氧化后,低温流动性能没有得到改善,在很大程度上限制了其实际应用。环氧生物柴油分子结构中存在的环氧乙烷活性基团可进一步在催化剂作用下与醇、酸发生开环反应^[3-7]。国内外基本上是关于环氧植物油的化学改性研究,而对环氧生物柴油与异辛醇的开环反应研究较少。李清华等^[8]以浓硫酸为催化剂,环氧大豆油与不同链长的脂肪酸进行开环反应,合成的一系列异构酯的低温流动性得到了很大的改善,氧化稳定性明显优于矿物油。Campanella 等^[9]以

HBFe₄ 为催化剂,将大豆油、菜籽油和高油酸菜籽油环氧化后,与短链醇进行开环反应,制得植物油的多元醇衍生物。通过差热扫描量热分析发现,油品的不饱和度越高,其低温流动性越好。

目前国内外环氧-开环反应所用的催化剂多属于无机酸类等均相催化剂,反应活性虽然高,但与产物难分离,而且对环境易造成污染。固体超强酸作为一类新的催化剂已受到人们普遍的关注。新型催化材料 SO₄²⁻/TiO₂ 固体超强酸在异构化反应中表现出高活性,产品与催化剂易分离,反应条件温和,不污染设备,不污染环境等优点。笔者制备了固体酸催化剂 SO₄²⁻/TiO₂,以环氧生物柴油和异辛醇为原料异构醚化催化开环制备环境友好润滑油,优化各步反应条件,并对制得的润滑油进行 FT-IR 分析和 TG 分析。

收稿日期:2013-10-14

基金项目:江苏省科技支撑计划(BE2012822)

作者简介:潘晶晶(1990-),女,硕士生, pjj19901120@126.com;李为民(1962-),男,博士,教授,研究方向为工业催化及石油加工的研究,通讯联系人, liweimin@jpu.edu.cn。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂:环氧生物柴油(环氧菜籽油甲酯),实验室自制;异辛醇、乙醇、丙酮、盐酸、氢氧化钠、氢氧化钾、邻苯二甲酸氢钾、四氯化钛、氨水、硝酸银、浓硫酸均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;菜籽油,市售。

仪器:HH-601 数显恒温水浴锅,常州金坛杰瑞尔电器有限公司生产;R201D 型旋转蒸发仪,巩义市予华仪器有限责任公司生产;马弗炉, SX2-4-10, 上海市实验仪器总厂生产;FT-IR 红外光谱仪, PROTEGE 460, Nicolet, USA 生产;XRD, D/max-2500, 日本理学生产;同步热分析仪, Labsys Evo, 法国塞塔拉姆公司生产;SYD-265H 石油产品运动黏度测定仪及专用标准毛细管乌氏黏度计, 上海第四石油机械厂生产;SYD-510F 多功能低温试验器, 上海彭浦制冷器厂生产。

1.2 实验步骤

1.2.1 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂的制备

在 1 L 烧杯中加入 450 mL 0℃ 的蒸馏水, 边搅拌边慢慢滴加 TiCl₄ 20 mL, 搅拌下滴入 28% NH₄OH 进行沉淀至 pH = 8, 室温老化 24 h, 过滤洗涤至无 Cl⁻ 存在为止(用 0.1 mol/L AgNO₃ 溶液检测)。滤饼在 110℃ 干燥 24 h, 制备的 TiO₂·xH₂O 研磨至 110 目, 按 30 mL/g 比例用 0.5 mol/L H₂SO₄ 溶液浸渍 24 h, 过滤洗涤至滤液为中性。滤饼在 110℃ 下干燥 24 h, 而后在马弗炉 500℃ 下焙烧 3 h, 即可制得 SO₄²⁻/TiO₂ 固体超强酸催化剂。

1.2.2 润滑油的合成

在装有搅拌器、温度计、冷凝管的四口烧瓶中加入一定量的异辛醇和催化剂 SO₄²⁻/TiO₂, 预热至 40℃, 开始搅拌, 到温度升至 90℃ 后迅速加入称量

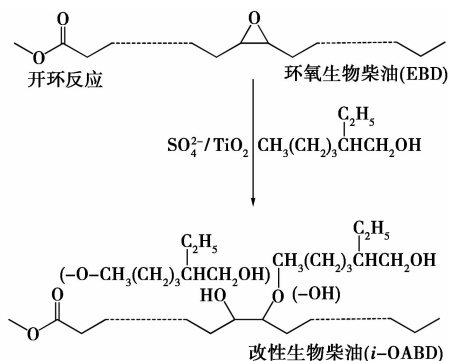


图 1 润滑油的合成

好的环氧生物柴油(环氧脂肪酸甲酯), 在 90℃ 恒温反应。达到预定时间后, 将反应物料倒出, 置于分液漏斗中, 反应产物先经蒸馏水冲洗, 然后再经 2.5% NaOH 溶液、蒸馏水洗涤, 最后在旋片式真空泵中脱水、脱异辛醇得到最终产物。合成的反应方程式如图 1 所示。

2 实验结果与讨论

2.1 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂的表征

2.1.1 FT-IR 分析

SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂的 FT-IR 谱图表明, SO₄²⁻ 的吸收谱带为 995 cm⁻¹ 和 1 050 cm⁻¹, 归属于 SO₄²⁻ 在 TiO₂ 表面的螯合双配位吸附^[10]。500 ~ 700 cm⁻¹ 的区域为 TiO 键的伸缩振动区域, SO₄²⁻/TiO₂ 谱带在此区域较单独的 TiO₂ 图谱中的 TiO 键区域相比, SO₄²⁻/TiO₂ 谱带变宽, 这是由于 SO₄²⁻ 的存在, 使晶粒表面形成一种非晶层, 降低了 TiO₂ 粒子的结晶度, 从而抑制了晶粒的增长。3 380 cm⁻¹ 和 1 630 cm⁻¹ 附近的吸收带分别归属于室温下吸附水的伸缩振动和弯曲振动吸收带, 从水峰的强度可以看出硫酸化后容易吸附水^[11]。

2.1.2 XRD 分析

由 SO₄²⁻/TiO₂ 催化剂的 XRD 谱图可知, 催化剂中没有其他离子特征峰的出现, 只有锐钛矿的特征峰, 表明催化剂的晶相组成主要是锐钛矿型。SO₄²⁻ 的存在不仅抑制 TiO₂ 晶粒的生长, 使粒度更加细化, 比表面积大幅度增大, 而且还对晶相的形成有诱导作用。

2.2 环氧生物柴油的理化性质

环氧生物柴油的理化性质如表 1 所示。

表 1 环氧生物柴油的理化性质

名称	环氧生物柴油
密度(20℃)/(g·mL ⁻¹)	0.862
平均相对分子质量	312
皂化值/(mg·g ⁻¹)	176.31
碘值/[g·(100 g) ⁻¹]	10.2
总酸值/(mg·g ⁻¹)	0.73
40℃运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	12.63
倾点/℃	0
环氧值/[g·(100 g) ⁻¹]	5.17

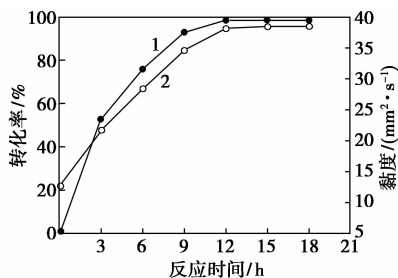
2.3 开环反应的单因素考察

以转化率和 40℃ 时的运动黏度为参考量, 考察

反应温度、反应时间、催化剂质量分数 ($m_{\text{催化剂}}/m_{\text{环氧油}}$)、醇油摩尔比对开环反应的影响。

2.3.1 反应时间对开环反应转化率和运动黏度的影响

在装有搅拌器、温度计、冷凝管的四口烧瓶中加入 333.9 g 异辛醇和 6 g 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, 预热至 40°C , 开始搅拌, 到温度升至 90°C 后迅速加入 200 g 环氧生物柴油 (醇油摩尔比为 4:1), 在 90°C 恒温反应。反应每隔 3 h 取一次样, 所取样品经洗涤、脱水、脱异辛醇后, 测量其转化率和 40°C 运动黏度。考察反应时间对开环反应转化率和黏度的影响, 实验结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随着反应时间的增加, 体系中的转化率逐渐升高, 40°C 运动黏度逐渐增大; 反应 15 h 后, 转化率增加的速率和 40°C 黏度增大速率缓慢; 说明 15 h 时反应已达到平衡, 反应在 15 h 后对开环反应的影响已经很小了; 当反应时间为 15 h 时, 转化率为 98.38%, 黏度为 $38.47 \text{ mm}^2/\text{s}$ 。故选取反应时间为 15 h。



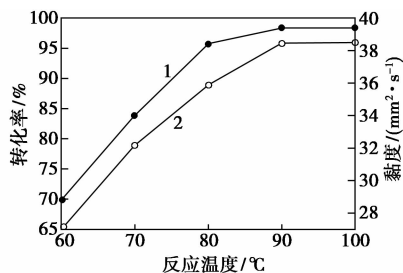
1—产物的转化率;2—产物的黏度

图 2 反应时间对开环反应转化率和黏度的影响

2.3.2 反应温度对开环反应转化率和运动黏度的影响

在 5 个装有搅拌器、冷凝管和温度计的四口烧瓶中均加入 167 g 异辛醇和 3 g 催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$, 预热至 40°C , 开始搅拌, 然后分别升温至 60°C 、 70°C 、 80°C 、 90°C 、 100°C 后迅速加入称量好的 100 g 环氧生物柴油 (醇油摩尔比为 4:1), 在各温度下恒温反应 15 h。反应结束后, 产物经洗涤、脱水、脱异辛醇后, 测量其转化率和 40°C 运动黏度。考察反应温度对开环产物转化率和 40°C 运动黏度的影响, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, 随着反应温度的升高, 转化率和黏度逐渐增加, 这是因为温度较低时, 开环反应速率常数较低, 反应速率也较低, 开环不彻底, 单位时间内生成的产物较少, 故转化率和黏度较低; 温度升高时, 开环反应速率常数升高, 产物的转化率增大, 开环较彻底, 故转化率和黏度高; 当反应温度上升到

90°C 时, 转化率为 98.35%, 黏度为 $38.47 \text{ mm}^2/\text{s}$, 趋于稳定。故选取反应温度为 90°C 。

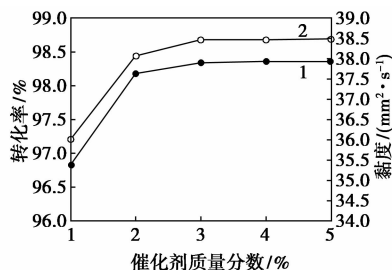


1—产物的转化率;2—产物的黏度

图 3 反应温度对开环反应转化率和黏度的影响

2.3.3 催化剂质量分数对开环反应转化率和运动黏度的影响

在醇油摩尔比为 4:1, 反应温度为 90°C , 反应时间为 15 h, 考察催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 质量分数对开环产物的转化率和 40°C 运动黏度的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 当催化剂的质量分数增大时, 反应速率增加很快, 表现为产物转化率增加, 这是由于增大了反应液与 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 之间的接触面积, 从而增大了反应的传质效果; 但反应体系中 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 质量分数增加到一定程度时, 再增加 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的质量分数, 反应物之间接触面积的增大已经不是很明显即产物的转化率和黏度趋于平衡。催化剂的质量分数为 3% 时, 产物转化率为 98.34%, 40°C 黏度为 $38.47 \text{ mm}^2/\text{s}$, 所以从节约成本和资源考虑, 最优的催化剂质量分数为 3%。



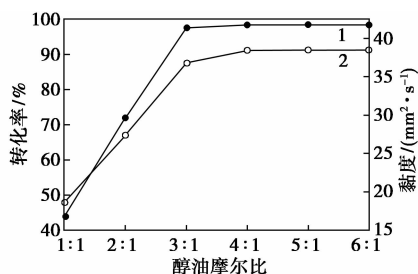
1—产物的转化率;2—产物的黏度

图 4 催化剂质量分数对开环反应转化率和黏度的影响

2.3.4 醇油摩尔比对开环反应转化率和运动黏度的影响

在催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 的质量分数为 3%, 反应温度为 90°C , 反应时间为 15 h 的条件下, 考察醇油摩尔比对开环产物转化率和 40°C 运动黏度的影响, 结果如图 5 所示。由图 5 可以看出, 随着异辛醇与环氧生物柴油的摩尔比的增加, 产物的转化率和黏

度均增大,这是由于异辛醇浓度的增大,环氧生物柴油与异辛醇分子间的碰撞机会增大,开环反应进行的较彻底;当异辛醇和环氧生物柴油的摩尔比为4:1和5:1时,开环的转化率近相同,黏度略增加,说明摩尔比为4:1时已完全反应;由于醇油投料比的增加会引起生产成本的增加,所以异辛醇开环环氧生物柴油的最佳摩尔比为4:1,此时产物的转化率为98.30%,黏度为38.42 mm²/s。



1—产物的转化率;2—产物的黏度

图5 醇油摩尔比对开环反应转化率和黏度的影响

通过以上实验,单因素考察结果为:最佳反应时间为15 h,最佳反应温度为90℃,催化剂质量分数为3%,醇油摩尔比为4:1。在此条件下进行重复性实验,得到产物的转化率为98.36%,40℃黏度为38.45 mm²/s。

2.4 产物结构表征

环氧生物柴油红外光谱中,823.1 cm⁻¹和843.9 cm⁻¹处的峰为环氧三元环顺式振动吸收峰;经过异辛醇开环改性后产物的红外光谱图中,823.1 cm⁻¹和843.9 cm⁻¹处三元环的顺式振动吸收消失,在3459.6 cm⁻¹处出现宽而强的醇羟基的吸收峰,在1025~1200 cm⁻¹和1085~1175 cm⁻¹出现了强的酯族醇和脂族醚的C—O吸收峰,从有机化学的反应原理和红外光谱可推测^[12],环氧生物柴油的三元环在催化剂SO₄²⁻/TiO₂的催化作用下打开,与异辛醇发生开环反应,在环氧生物柴油的环氧基团处引入了羟基和醚基。

2.5 产物的热分析

对产物基础油进行热分析,结果如图6所示。测定条件为:空气气氛,流速为20 mL/min,温度范围为50~500℃,升温速率为10℃/min。基础油从110℃左右开始分解,110~197℃分解速率较小,分解量很少,主要是基础油中含有的少量小分子组分的分解;在197~400℃,基础油中占较大比重的组分快速分解,在357℃时分解速率达到最大,润滑油在100~400℃区间内的失重率为88%,并未完全分

解;在400~441℃的区间里,基础油中的一些大分子组分开始快速分解;441℃以后,一些热稳定性很好的分子开始分解,直至完全分解。综合说明基础油具有良好的热稳定性能,可以满足润滑油基础油的工况要求。

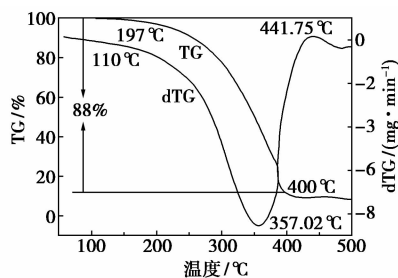


图6 产物的TG图谱

3 结论

(1)SO₄²⁻/TiO₂催化剂在催化环氧生物柴油和异辛醇开环反应中的反应活性好,选择性和催化效率高。

(2)以转化率和40℃运动黏度为指标,分别改变体系催化剂SO₄²⁻/TiO₂质量分数、醇油摩尔比、反应时间、反应温度等因素,发现这4种因素对反应都有影响,当催化剂SO₄²⁻/TiO₂质量分数为3%,醇油摩尔比为4:1,反应时间为15 h,反应温度为90℃时,环氧生物柴油的开环反应效果最好。并用红外谱图对产物的结构进行分析表征得出,环氧生物柴油和异辛醇发生反应得到目标产物。

(3)合成的润滑油经TG分析表明,该润滑油热稳定性好,且生产成本相对较低,有望替代部分石化产品成为环保型润滑油。

(4)所用原料环氧生物柴油可资源再生且原料易得,适合做绿色润滑油的原料。

参考文献

- [1] 李秋丽,董言,董青,等. 植物油应用于绿色润滑剂的研究现状[J]. 中国油脂,2005,30(10):60-62.
- [2] 王敏,张玉峰,李新. 植物性环境允许型润滑剂的性能[J]. 武汉工业学院学报,2004,23(1):35-38.
- [3] 徐玉玲,王婷婷,张红,等. 正丁醇开环环氧菜籽油制备脂肪酸多元醇的研究[J]. 安徽农业科学,2011,39(1):231-233.
- [4] 穆海平,王军威,亢茂青,等. 环氧大豆油催化醇解制备多元醇[J]. 中国油脂,2008,33(10):53-56.
- [5] Hwang H S, Erhan S Z. Synthetic lubricant basestocks from epoxidized soybean oil and Guerbet alcohols[J]. Industrial Crops and Products,2006,23:311-317.

洗涤、离心分离、干燥后即得到 ZnS:Cu 纳米晶。

1.2 表征方法

ZnS:Cu 纳米晶的物相用 DX-1000 型 X 射线衍射仪进行表征;纳米晶的尺寸和形貌由 JEM-2010 型 TEM 进行表征;采用 F-280 型荧光光谱仪对样品的光学性能进行表征。

2 结果与讨论

2.1 XRD 图谱分析

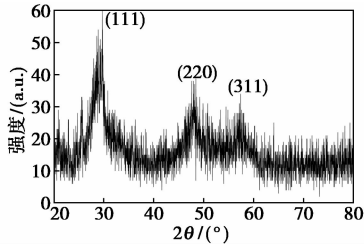


图1 ZnS:Cu 纳米晶的 XRD 图谱

反应温度为 200℃, Cu 离子掺杂质量分数为 2%, 反应时间为 1 h 时, ZnS:Cu 纳米晶的 XRD 图谱如图 1 所示。图中 3 个强衍射峰 2θ 值分别为 29.4°、48.4°、57.4°, 分别对应于 (111)、(220)、(311) 晶面, 这与采用水热法合成的纳米材料 ZnS 相一致^[16]。利用谢乐公式:

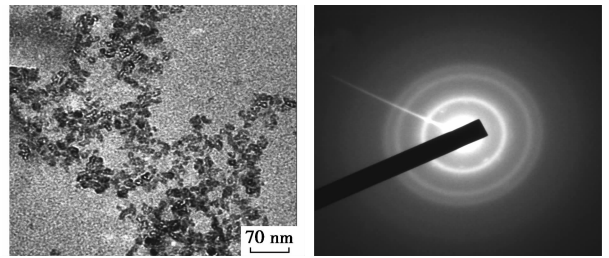
$$d = 0.9\lambda / B \cos \theta$$

式中: d 为 ZnS:Cu 的晶粒尺寸, B 为 (111) 晶面的衍射峰的半高宽, λ 为所用 X 射线波长 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), θ 为晶面的 Bragg 角。通过计算可知, ZnS:Cu 纳米晶粒径约为 19 nm。

2.2 透射电子显微镜和电子衍射分析

反应温度为 200℃, Cu 离子掺杂质量分数为 2% 的 ZnS:Cu 纳米晶的 TEM 图如图 2 所示。

由图 2(a) 可以看出, ZnS:Cu 纳米晶近似为球形, 平均粒度为 25 nm 左右, 与采用谢乐公式计算结果基本相符合。ZnS:Cu 纳米晶有团聚现象产生, 这是在 TEM 测试时, ZnS:Cu 纳米晶分散效果不好所导致的。



(a) TEM 图

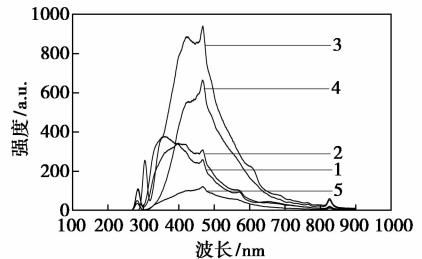
(b) 电子选区衍射图

图2 ZnS:Cu 纳米晶的 TEM 图和电子选区衍射图

2.3 荧光光谱分析

2.3.1 反应温度对发光性质的影响

Cu 离子掺杂质量分数为 2%, 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体和水的混合溶液作为反应溶剂, 反应温度为 160、180、200、220、240℃ 时, 合成的 ZnS:Cu 离子发射光谱图(激发波长为 280 nm) 如图 3 所示。



1—160℃; 2—180℃; 3—200℃; 4—220℃; 5—240℃

图3 不同反应温度下合成的 ZnS:Cu 纳米晶的发射光谱图

从图 3 中可以看出, ZnS:Cu 纳米晶的发光强度随着温度的升高先增加后降低, 在 200℃ 时, 其发光强度达到最强。继续升高反应温度, 离子液体结构发生变化, 导致 ZnS 晶体结构发生畸变, 从而使所产生的发光强度下降。由图 3 曲线 3 可知, ZnS:Cu 纳米晶有 2 个较强的发射峰, 分别位于 424 nm 和 468 nm 处。Cu 离子掺杂 ZnS 量子点主要有蓝光和绿光 2 个发光中心, 分别位于 415 nm 及 490 nm 处^[17]。其中 424 nm 的发射峰(与文献报道中的)发生了红移, 468 nm 的发射峰(与文献报道中的)发生

(上接第 81 页)

- [6] 汪全义, 杜开峰, 崔艳楠, 等. 毛叶山桐子油制备环境友好型润滑油的研究[C]. 第六届全国化学工程与生物化工年会论文集, 2011, 6.
- [7] Lathi P S, Mattiasson B. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 69: 207-212.
- [8] 李清华, 陶德华, 王彬, 等. 化学改性豆油的流变学特性及氧化稳定性研究[J]. 润滑与密封, 2008, 33(5): 64-67.

- [9] Campanella A, Rustoy E, Baldessari A, et al. Lubricants from chemically modified vegetable oils[J]. Bioresource Technology, 2010, 101: 245-254.
- [10] 王秀萍, 王宪恩. 仪器分析技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [11] 苏文悦, 付贤智, 魏可镁. 光催化剂 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 和 TiO_2 的光谱行为比较[J]. 光谱学和光谱分析, 2000, 20(5): 655-657.
- [12] 王积涛, 胡青眉, 张宝申, 等. 有机化学[M]. 天津: 南开大学出版社, 2009. ■