

## Al-MCM-41 负载离子液体双酸位催化剂及制备生物柴油

倪邦庆 黄江磊 张萍波 范明明\*

(江南大学化学与材料工程学院, 食品胶体与生物技术教育部重点实验室, 无锡 214122)

**摘要:** 采用不同硅铝比的 MCM-41 负载离子液体, 制备得到一系列负载型双酸位催化剂, 并用 XRD、FTIR、 $N_2$ -吸脱附、热重分析及 TEM 对其进行表征, 以大豆油与甲醇的酯交换反应为探针实验考察了其催化活性。结果表明, 离子液体成功固载于介孔分子筛并能保持其介孔结构, 且在酯交换反应中表现出良好的反应活性。在 ILs 负载量为 30%, 醇油物质的量的比为 36:1, 140 °C 下反应 5 h, 生物柴油收率在 90% 以上; 而分子筛中 Al 的引入为活性组分离子液体构建了有益的酸环境, 促进了其催化活性的提高; 与均相离子液体相比, 负载型催化剂又能明显提高生物柴油的收率, 且回收利用 4 次后, 生物柴油收率仍接近 88%。

**关键词:** 催化剂; 介孔分子筛; 离子液体; 负载; 生物柴油; 酯交换

**中图分类号:** O611.65 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2015)05-0961-07

**DOI:** 10.11862/CJIC.2015.131

## Al-MCM-41 Immobilized Ionic Liquids Catalysts Containing Double-Acid Active Sites for Biodiesel Production

NI Bang-Qing HUANG Jiang-Lei ZHANG Ping-Bo FAN Ming-Ming\*

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, the Key Laboratory of Food Colloids and Biotechnology, Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

**Abstract:** The immobilized catalysts with double-acid active sites were synthesized by loading ionic liquids (ILs) on MCM-41 with different Si/Al molar ratios. The catalysts were characterized by XRD, FTIR,  $N_2$  adsorption-desorption, thermogravimetric analysis and TEM, and the activities of catalysts were investigated by the transesterification of soybean oil with methanol for biodiesel synthesis as the probe reaction. The results demonstrated that the ionic liquids were successfully immobilized on the mesoporous molecular sieves. The catalysts could maintain their mesoporous structure and showed good catalytic performance in transesterification. The biodiesel yield was more than 90% under the condition of 30% ILs-loading, methanol to oil molar ratio of 36:1 and temperature at 140 °C for 5 h. The beneficial acid environment was created for the active component ILs by introducing Al to MCM-41, which greatly improved the catalytic performance of ILs. The ILs immobilized catalysts exhibited much higher activities in transesterification than the homogeneous ILs, and the ILs immobilized catalyst still yielded about 88% after four cycles.

**Key words:** catalyst; mesoporous molecular sieves; ionic liquids; immobilize; biodiesel; transesterification

生物柴油是由动植物油脂与甲醇经酯交换反应生成的脂肪酸甲酯类物质<sup>[1]</sup>。目前, 酯交换法采用的硫酸、磷酸、氢氧化钠、氢氧化钾等强酸强碱催化

剂不仅腐蚀性强而且不易与产物分离, 而且生成的废水, 废渣对环境的污染严重<sup>[2]</sup>。因此, 开发对环境影响友好的绿色催化剂是当前研究的主要任务之一。

收稿日期: 2015-01-29。收修改稿日期: 2015-03-30。

国家自然科学基金(No.21306063); 江苏省基础研究计划(No.BK20130123)资助项目。

\*通讯联系人。E-mail: fanmm2000@126.com

MCM-41<sup>[3]</sup>因具有均匀的六方孔道,孔径分布较窄且在 1.5~10 nm 可调,比表面积较高 ( $1\ 000\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ),良好的热稳定性和水热稳定性等优点,是目前被广泛研究的催化剂载体。但纯硅 MCM-41 分子筛自身酸量和酸强度低,在催化应用中有一定的局限性。研究者们试图对 MCM-41 进行改性设计,主要的方法有直接引入金属杂原子 (如 Al、Fe、Zn、Cu、Ce、Ni、Ti、Nb 等<sup>[4-6]</sup>),活性组分的负载<sup>[7]</sup>及有机-无机的改性<sup>[8]</sup>等。

离子液体(Ionic Liquids, ILs)作为一种新型的环境友好溶剂和液体酸催化剂,它同时具有液体酸的高密度反应活性位和固体酸的不挥发性、液体范围宽、高的稳定性、种类繁多以及结构可调性等<sup>[9-10]</sup>。但在实际应用中,离子液体存在使用量大、成本高、循环使用时离子液体滤除导致催化活性中心失活,以及从离子液体中提取产物时需要使用大量的提取剂等缺陷<sup>[11-12]</sup>。近年来,学者们开始探索合成负载型离子液体及其在催化、分离、聚电解质等领域的应用研究。离子液体负载是以物理或化学方法将离子液体固定或固载到固态载体上,使载体表面具有离子液体的特性。化学法负载时载体与离子液体间的相互作用力强,但二者必须具备相互发生化学反应的官能团,故需要将离子液体功能化;物理法负载是通过载体与离子液体间范德华力、氢键等弱的相互作用达到结合的目的,也称为吸附型负载化离子液体,其操作简单,适用于所有的离子液体。Liang<sup>[13]</sup>和 Wu 等<sup>[14]</sup>采用磁性载体  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  负载离子液体后,分别催化地沟油和大豆油制备生物柴油,其收率可达 90%和 99%。Liu 等<sup>[15-16]</sup>报道了以苯乙烯(DVB)与含乙烯基的单体(1-乙烯基咪唑、4-乙烯基吡啶、1-乙烯基-2 吡啶烷酮);模板剂  $\text{F}_{127}$  与六次甲基四胺(HMTA)通过共聚作用形成聚合物载体,然后对其进行季铵化和离子交换反应,合成了一系列离子液体聚合物催化剂,用于催化棕榈酸甘油酯和甲醇的酯交换反应,其催化活性较高,棕榈酸甲酯(生物柴油)的收率达到 92%~99%。

本工作以纯 Si 和引入不同含量杂原子 Al 的 MCM-41 分子筛为载体,无水乙醇为溶剂,与高活性的离子液体混合后再脱除溶剂进行离子液体的物理负载,得到负载型催化剂。该法简便可行,制备的负载型催化剂同时具有离子液体与杂原子 Al 提供的双酸活性位,用于催化大豆油与甲醇酯交换合成生物柴油,考察了其在酯交换反应中的催化活性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

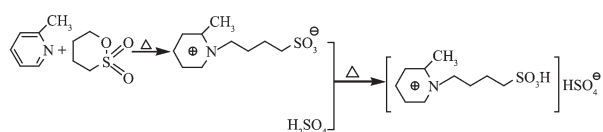
1,4-丁烷磺内酯(电子级,山东瀛寰化工有限公司);十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)、2-甲基吡啶、硅酸钠、硫酸铝、甲醇、吡啶等(均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司);大豆油(工业级,东海粮油工业有限公司)。

德国布鲁克 D8-Advance X-射线衍射仪( $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$ ,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围  $2\theta$  为  $1^\circ\sim 8^\circ$ ,扫描速度为  $0.5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ ,扫描步长为  $0.02^\circ$ );加拿大 ABB 公司 FILA 2000-104 型傅里叶变换红外 (KBr 压片法,  $4\ 000\sim 500\ \text{cm}^{-1}$ );美国 Micromeritics ASAP2020 MP 型自动物理吸附仪 (相对压力为 0~1.0 范围内,77 K 下,高纯  $\text{N}_2$  作为吸附介质和回填气, BET 法确定比表面积);Mettler-Toledo TGA/1100SF 热重分析仪 ( $25\sim 500\ ^\circ\text{C}$ ,  $10\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,平衡气( $\text{N}_2$ )  $50\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,炉内气氛( $\text{N}_2$ )  $20\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ );日本电子株式会社 JEM-2100 型透射电镜;北京普析通用公司 TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计。

### 1.2 催化剂的制备

离子液体的制备:在 100 mL 三口烧瓶中,依次加入 20 mL 无水乙醇,0.1 mol 1,4-丁烷磺内酯,常温下磁力搅拌,再以恒压滴液漏斗逐滴加入等物质的量的 2-甲基吡啶,滴加完毕后缓慢升温至  $80\ ^\circ\text{C}$ ,4 h 后得到微黄色固体沉淀,无水乙醇反复洗涤、抽滤,  $100\ ^\circ\text{C}$  下真空干燥 3 h,得到中间体 2-甲基吡啶丁烷磺酸内酯([2-MPYR-BS]);然后在 100 mL 三口烧瓶中,以 10 mL 去离子水为溶剂,加入 0.05 mol 的离子液体中间体[2-MPYR-BS],冰浴下搅拌并逐滴加入等物质的量的浓硫酸,滴加完毕后缓慢升温至  $80\ ^\circ\text{C}$ ,4 h 后中间体全部溶解,得粗离子液体,乙酸乙酯充分洗涤后,  $80\ ^\circ\text{C}$  下真空干燥 24 h,得离子液体 2-甲基吡啶丁烷磺酸内酯硫酸氢盐([2-MPYR-BS][ $\text{HSO}_4$ ]),  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  8.66(d,  $J=6.2\ \text{Hz}$ , 1H), 8.29(t,  $J=7.9\ \text{Hz}$ , 1H), 7.92~7.69(m, 2H), 4.61~4.45(m, 2H), 2.91(t,  $J=7.5\ \text{Hz}$ , 2H), 2.78(s, 3H), 2.12~1.96(m, 2H), 1.90~1.65(m, 2H), 合成路线如图式 1 所示。

MCM-41 的制备<sup>[4,17]</sup>:将 CTMAB 溶解在一定量的蒸馏水中,  $40\ ^\circ\text{C}$  水浴搅拌,待其完全溶解为无色透明溶液后,加入硅酸钠的水溶液,再用  $2\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$



图式1 离子液体的制备

Scheme 1 Synthesis route of ionic liquid

的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  将体系的 pH 值调节至 10.5, 体系中各物质的物质的量比为  $n_{\text{SiO}_2}:n_{\text{CTMAB}}:n_{\text{H}_2\text{O}}=1:0.2:120$ , 继续搅拌老化 4 h, 装入不锈钢压力釜中,  $110\text{ }^\circ\text{C}$  下晶化 4 d, 经过滤、水洗、干燥之后, 所得到的产物在空气气氛下, 以  $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升温至  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , 焙烧 6 h 得到 MCM-41 样品。

Al-MCM-41 的制备<sup>[8]</sup>: 与上述 MCM-41 合成步骤相同, 待 CTMAB 完全溶解后, 再依次加入一定比例的硅酸钠和硫酸铝的水溶液, 调节 pH 值、老化、晶化、洗涤、干燥、焙烧, 即制得  $n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$  分别为 10、40、80 的 Al-MCM-41, 记为 Al-MCM-41<sub>(x)</sub> (x 为 10、40、80)。

负载型催化剂的制备: 在装有搅拌器、冷凝管的三口瓶中, 以 25 mL 无水乙醇为溶剂, 依次加入离子液体 0.86 g [2-MPYR-BS][HSO<sub>4</sub>] 和 2 g MCM-41 或 Al-MCM-41<sub>(x)</sub>,  $85\text{ }^\circ\text{C}$  下加热回流 24 h, 减压蒸馏除去溶剂,  $80\text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥 24 h, 冷却即得负载型催化剂 (其中 ILs 负载含量为总质量的 30%), 分别记为 MCM-41-ILs、Al-MCM-41<sub>(10)</sub>-ILs、Al-MCM-41<sub>(40)</sub>-ILs、Al-MCM-41<sub>(80)</sub>-ILs。

### 1.3 催化剂评价

将一定物质的量比的大豆油, 甲醇和催化剂依次加入 50 mL 水热反应釜中, 然后将反应釜置于带搅拌功能和温度控制的油浴锅中, 一定温度下反应一定时间后, 停止搅拌和加热, 使反应釜冷却至室温, 离心分离出催化剂, 反应混合物分为两层, 下层为甘油和剩余甲醇以及微量溶于其中的大豆油, 上层为生物柴油及未反应的大豆油。直接采用气相色谱法<sup>[9]</sup>测定生物柴油的收率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 图

负载 ILs 后的 MCM-41 以及系列 Al-MCM-41 分子筛的 XRD 图如图 1 所示。从图中可以看出, 各试样在  $2\theta$  为  $2.3^\circ$  左右均有很强的 (100) 晶面衍射峰, 在  $2\theta$  为  $3^\circ\sim 5^\circ$  之间和  $6^\circ$  左右还存在 (110)、(200) 和 (210) 晶面衍射峰, 这些衍射峰的存在说明合

成的 MCM-41 和 Al-MCM-41<sub>(x)</sub> 都具有良好的长程有序六方介孔结构, 且负载离子液体后介孔结构基本不变。

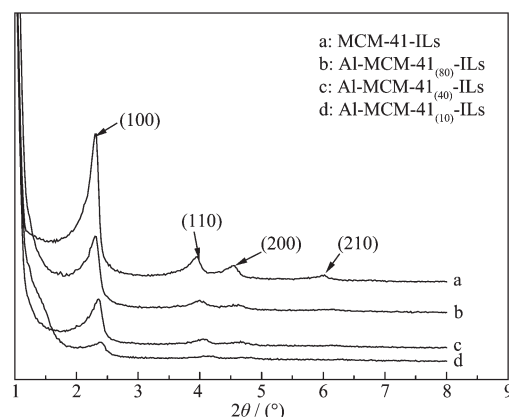


图1 负载型催化剂的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of ILs immobilized catalysts

### 2.2 FTIR 图

图 2 中曲线 1~4 分别是 MCM-41-ILs、Al-MCM-41<sub>(80)</sub>-ILs、Al-MCM-41<sub>(40)</sub>-ILs、Al-MCM-41<sub>(10)</sub>-ILs 4 种负载型催化剂的红外图, 可以看出  $3\ 440$ 、 $1\ 630$ 、 $960$  和  $800\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰是介孔分子筛特有的吸收峰, 其中  $3\ 440\text{ cm}^{-1}$  被认为是 Si-OH 和吸附  $\text{H}_2\text{O}$  的振动吸收峰;  $1\ 630\text{ cm}^{-1}$  属于表面水质子的羟基振动吸收峰;  $960\text{ cm}^{-1}$  附近的吸收峰是 Si-OH 的对称伸缩振动引起的;  $800\text{ cm}^{-1}$  对应于 Si-O-Si 键的对称伸缩振动。从图中还可以发现在  $2\ 931\text{ cm}^{-1}$  有离子液体 [2-MPYR-BS][HSO<sub>4</sub>] 中饱和 C-H 键的伸缩振动峰;  $1\ 180\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 074\text{ cm}^{-1}$  吸收峰分别属于磺酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) 中 S=O 的不对称伸缩振动峰和  $\text{HSO}_4^-$  的特征吸收峰<sup>[20]</sup>。由此说明, 离子液体已成功负载到介孔分子筛上。

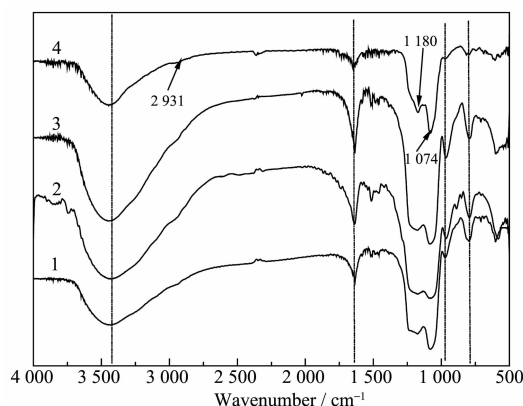


图2 负载型催化剂的红外谱图

Fig.2 FTIR spectra of ILs immobilized catalysts

吡啶吸附红外谱图可以确定载体中酸性位的类型<sup>[21-22]</sup>,从图 3 中可以发现,与(a)相比,(b)在 1 447、1 490  $\text{cm}^{-1}$  左右出现吸收峰,分别是由杂原子 Al 提供的 Lewis 酸性位和 Lewis+Brönsted 酸性位<sup>[22]</sup>(而载体纯粹的 Brönsted 酸性位较弱,在谱图(b)中没显示);从载体负载离子液体后的红外谱图曲线(c)和(d)中可以看出,1 544  $\text{cm}^{-1}$  与 1 490  $\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰对应于催化剂中的 Brönsted 和 Lewis+Brönsted 酸性位<sup>[21]</sup>,且曲线(d)中还有 1 447  $\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰,证明了杂原子 Al 提供了酸性位,且主要是 Lewis 酸性位。酸性离子液体主要提供 Brönsted 酸性位。

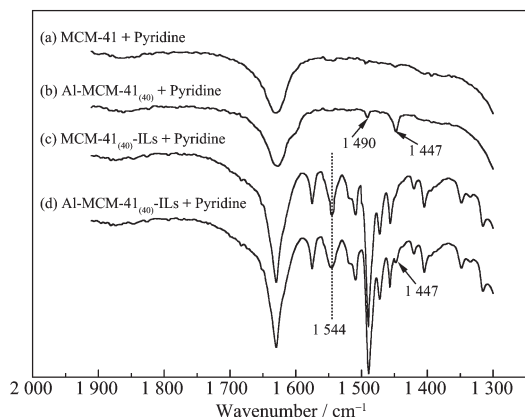


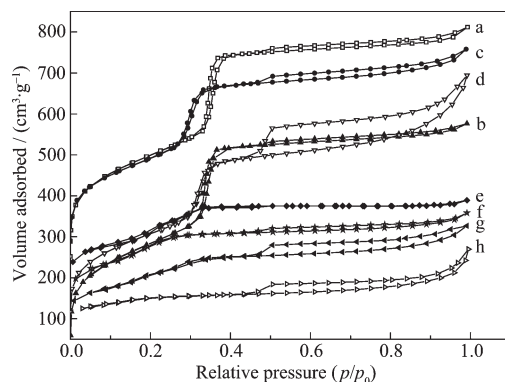
图 3 催化剂的吡啶吸附红外谱图

Fig.3 FTIR spectra of adsorbed pyridine of catalysts

### 2.3 $\text{N}_2$ 吸附-脱附

图 4 是催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线,从中可以发现催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线均属于典型的 IV 型介孔材料的吸附曲线。吸附曲线随相对压力的变化分 3 个阶段: 低压区,  $\text{N}_2$  的吸附量随  $p/p_0$  的增大而增加, 这个阶段  $\text{N}_2$  分子属于介孔材料表面的单分子层吸附; 在  $p/p_0=0.3$  附近, 曲线开始出现明

显的突跃,即吸附量出现急剧增加,这是  $\text{N}_2$  分子在介孔孔道内形成的毛细凝集现象,也证明了介孔结构的存在;在高压阶段,  $p/p_0=0.9$  左右出现的突跃是  $\text{N}_2$  分子在样品颗粒间的吸附造成的多分子层吸附。



a: MCM-41; b: Al-MCM-41<sub>(80)</sub>; c: Al-MCM-41<sub>(40)</sub>; d: Al-MCM-41<sub>(10)</sub>; e: MCM-41-ILs; f: Al-MCM-41<sub>(80)</sub>-ILs; g: Al-MCM-41<sub>(40)</sub>-ILs; h: Al-MCM-41<sub>(10)</sub>-ILs

图 4 催化剂的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线

Fig.4  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of catalysts

表 1 给出了催化剂的孔结构参数,由表 1 可知,介孔分子筛负载离子液体后,其比表面积、孔容均下降明显,这说明离子液体的固载占据了分子筛的部分孔道,从而使负载型催化剂的平均孔径稍有减小。但是 Al-MCM-41<sub>(10)</sub>-ILs 的平均孔径较 Al-MCM-41<sub>(10)</sub> 明显增大,为 3.5 nm。据推测,这一方面是由于随 Al 含量的增加导致载体孔结构分布更加不均匀,另一方面离子液体的接入会导致小孔径孔道的堵塞,这样虽然引起 Al-MCM-41<sub>(10)</sub>-ILs 平均孔径的增大,但其孔容和比表面积则明显减小。此外,载体负载前后的孔结构参数的变化也证明了离子液体在载体上的有效固载。

表 1 催化剂的孔结构参数

Table 1 Pore parameters of catalysts

| Sample                         | BET surface area / ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | BJH Pore volume / ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | BJH Average pore size / nm |
|--------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------|
| MCM-41                         | 1 103                                                   | 1.007                                                   | 2.7                        |
| Al-MCM-41 <sub>(80)</sub>      | 1 007                                                   | 0.986                                                   | 2.6                        |
| Al-MCM-41 <sub>(40)</sub>      | 947                                                     | 0.889                                                   | 2.4                        |
| Al-MCM-41 <sub>(10)</sub>      | 765                                                     | 0.813                                                   | 2.2                        |
| MCM-41-ILs                     | 577                                                     | 0.427                                                   | 2.6                        |
| Al-MCM-41 <sub>(80)</sub> -ILs | 552                                                     | 0.381                                                   | 2.5                        |
| Al-MCM-41 <sub>(40)</sub> -ILs | 533                                                     | 0.349                                                   | 2.2                        |
| Al-MCM-41 <sub>(10)</sub> -ILs | 214                                                     | 0.276                                                   | 3.5                        |

## 2.4 热稳定性

图5是4种负载型催化剂的热重曲线,从图中可以看到4种催化剂的TGA图有2个明显的失重区间。在25~150℃之间的重量损失属于介孔分子筛表面吸附水的失重,约为8%;在150~400℃之间的失重为负载于介孔分子筛上的离子液体[2-MPYR-BS][HSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>的分解,且在310℃处的失重速率最大,质量损失在30%左右,与离子液体的理论负载量相符。

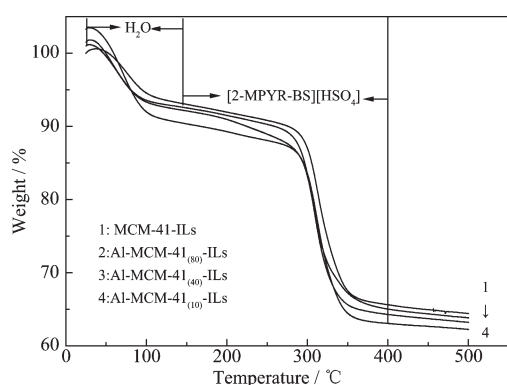


图5 负载型催化剂的热重图

Fig.5 TGA curves of ILs immobilized catalysts

## 2.5 TEM 图

以 Al-MCM-41<sub>(40)</sub> 为例,图6中 a,b 分别是其负载 ILs 前后透射电镜图。从图中可以看出,Al-MCM-41<sub>(40)</sub> 与 Al-MCM-41<sub>(40)</sub>-ILs 均具有长程有序的规整排列结构,这与 XRD 及 N<sub>2</sub> 吸附-脱附曲线的分析结果一致,表明离子液体改性后对分子筛的孔道主体

结构影响较小。

## 2.6 催化剂的性能测试

通常,含硅分子筛的酸性位会随杂原子取代硅而增加<sup>[23]</sup>,我们采用紫外光谱法<sup>[24]</sup>测定了固体催化剂的酸量,表2为催化剂的酸量以及其对大豆油与甲醇酯交换的催化活性考察结果。

(1) 由表2可以发现,介孔材料随着 Al 含量的成倍增加,分子筛的酸量明显提高,这与文献<sup>[25]</sup>报道一致,但其并非呈线性增加,这可能是多余的 Al 吸附在介孔孔道内,没有进入分子筛骨架,而载体酸性位的增加主要是由分子筛中形成的四配位铝取代硅引起的<sup>[25]</sup>。

(2) 3~6 号,以 MCM-41、Al-MCM-41<sub>(80)</sub>、Al-MCM-41<sub>(40)</sub>、Al-MCM-41<sub>(10)</sub> 载体为催化剂催化酯交换反应,载体的催化活性较低且无明显差异,说明单纯的载体中 Al 的引入(或载体酸量的提高)对大豆油甘油三酯催化转化的影响较小,载体提供的酸性位不足以促进大豆油甘油三酯的转化。

(3) 7~11 号,不同硅铝比载体固载离子液体后催化酯交换反应,在催化剂用量相同时,7、8、9、11 号负载型催化剂较 1 号均相离子液体,生物柴油收率从 75% 提高到 91%~93%;10 号较 2 号,其收率从 87% 增至 95%。相同的负载型催化剂,将催化剂用量由 1.5% (9 号) 增大至 3.0% (10 号) 时,生物柴油收率从 93% 提高到 95%,增幅较小。这些数据表明,在活性组分 ILs 用量一定时,非均相催化剂的催化性能较均相催化剂更高,由于非均相催化剂易于与反

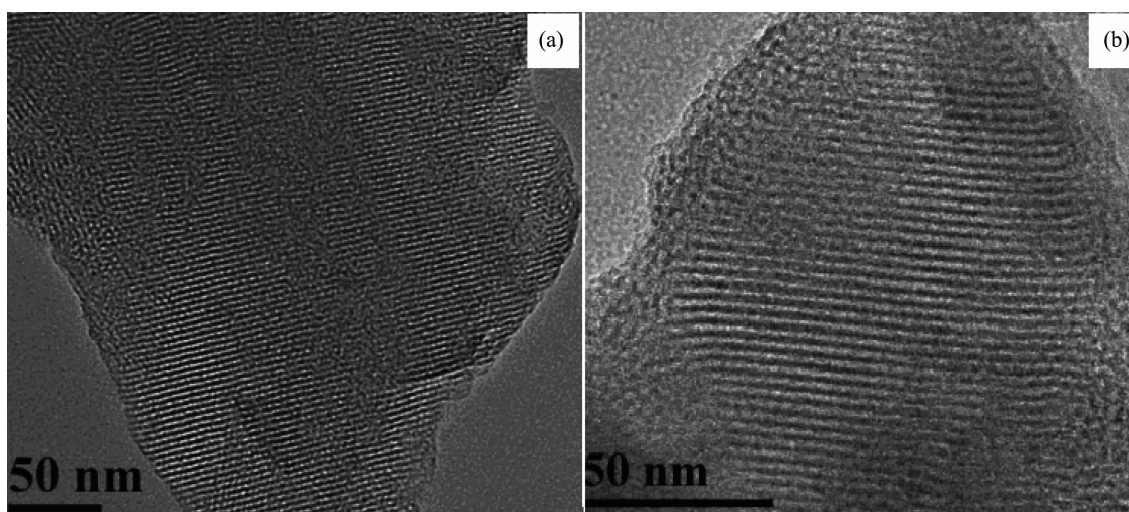


图6 Al-MCM-41<sub>(40)</sub> (a)与 Al-MCM-41<sub>(40)</sub>-ILs (b)的透射电镜图

Fig.6 TEM images of Al-MCM-41<sub>(40)</sub> (a) and Al-MCM-41<sub>(40)</sub>-ILs (b)

表 2 催化剂的酸量与催化性能

Table 2 Acidity and catalytic performance of catalysts

| No. | Catalyst                       | Amount of the catalyst <sup>a</sup> / % | Acid amount / (mmol·g <sup>-1</sup> ) | Yield / % |
|-----|--------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|-----------|
| 1   | [2-MPYR-BS][HSO <sub>4</sub> ] | 1.5                                     | —                                     | 75        |
| 2   | [2-MPYR-BS][HSO <sub>4</sub> ] | 3.0                                     | —                                     | 87        |
| 3   | MCM-41                         | 1.5                                     | 0.12                                  | 5         |
| 4   | AlMCM-41 <sub>(80)</sub>       | 1.5                                     | 0.34                                  | 5         |
| 5   | AlMCM-41 <sub>(40)</sub>       | 1.5                                     | 0.59                                  | 6         |
| 6   | AlMCM-41 <sub>(10)</sub>       | 1.5                                     | 0.68                                  | 6         |
| 7   | MCM-41-ILs                     | 1.5                                     | 1.31                                  | 91        |
| 8   | AlMCM-41 <sub>(80)</sub> -ILs  | 1.5                                     | 1.48                                  | 93        |
| 9   | AlMCM-41 <sub>(40)</sub> -ILs  | 1.5                                     | 1.55                                  | 93        |
| 10  | AlMCM-41 <sub>(40)</sub> -ILs  | 3.0                                     | 1.55                                  | 95        |
| 11  | AlMCM-41 <sub>(10)</sub> -ILs  | 1.5                                     | 1.73                                  | 93        |
| 12b | [2-MPYR-BS][HSO <sub>4</sub> ] | 3.0                                     | —                                     | 80        |
| 13b | AlMCM-41 <sub>(40)</sub> -ILs  | 1.5                                     | 1.27                                  | 88        |
| 14b | AlMCM-41 <sub>(10)</sub> -ILs  | 1.5                                     | 1.19                                  | 83        |

Reaction conditions: 5 g soybean oil,  $n_{\text{methanol}}/n_{\text{oil}}=36$ , 140 °C, 5 h. <sup>a</sup> Amount of the catalyst/% (the mass of the catalyst/ the mass of soybean oil ×100%) is calculated from equivalent amount of [2-MPYR-BS][HSO<sub>4</sub>]. The catalyst should have the same number of catalytic sites as those in [2-MPYR-BS][HSO<sub>4</sub>]. <sup>b</sup> Performance test after 4 cycles. <sup>c</sup> Acid amount measured by UV spectroscopy<sup>[24]</sup>.

应产物分离,因此优势明显。此外,值得注意的是,对于负载型催化剂,载体酸量的提高在一定程度上提高了催化活性(7~9,11号),这不同于单纯的载体本身(3~6号),说明尽管载体本身提供的酸性对大豆油甘油三酯转化作用不大,但是其构建的酸环境却有利于发挥离子液体催化优势。在酯交换初始阶段,大豆油甘油三酯的羰基阻位阻效应较大<sup>[13]</sup>,而载体酸性位催化活性较低,对大豆油甘油三酯的转化作用不大;而离子液体催化活性较高,可以有效的将甘油三酯转化为甘油二酯、甘油单酯、甘油与脂肪酸甲酯(生物柴油),而甘油二酯、甘油单酯的羰基阻位阻效应相对较小,我们推测载体的酸性位可能对甘油二酯、甘油单酯的转化提供帮助,从而促进了催化剂整体性能的提高,使生物柴油收率从 91%(7号)提高至 93%(11号)。

(4) 离子液体用量在 3.0%时,回收利用 4 次后,其收率仅能达到约 80%(12号),而负载型催化剂重复使用 4 次后,生物柴油的收率均大于 82%(13、14号),显示出良好的重复利用性能。此外,Al-MCM-41<sub>(10)</sub>-ILs 重复利用 4 次后,其酸量和催化活性较 Al-MCM-41<sub>(40)</sub>-ILs 均有所下降,这可能是因为 Al-MCM-41<sub>(10)</sub>-ILs 中 Al 含量的提高导致载体孔道不均匀,使离子液体的负载也不均匀,回收过程中更易脱落,这与表 1 中负载离子液体后 Al-MCM-41<sub>(10)</sub>的孔道结

构变化相符。

### 3 结 论

以引入杂原子 Al 的 MCM-41 为载体,负载离子液体[2-MPYR-BS][HSO<sub>4</sub>],构建了双酸位催化剂,分子筛的介孔有序孔道依然存在。以负载 ILs 的介孔分子筛为催化剂,在 ILs 负载量为 30%,醇油物质的量的比为 36:1,140 °C下反应 5 h,生物柴油收率在 90%以上;且分子筛载体中 Al 的引入形成的酸环境对酯交换起促进作用。同时,与均相离子液体相比,负载型催化剂能明显提高生物柴油的收率,且回收重复利用 4 次后,生物柴油收率仍接近 88%,表现出良好的重复利用性能。

### 参考文献:

- [1] WU Qin(吴芹), CHEN He(陈和), HAN Ming-Han(韩明汉), et al. *Chinese J. Catal.*(催化学报), **2006**,**27**(4):294-297
- [2] ZHANG Ping-Bo(张萍波), YANG Jing(杨静), FAN Ming-Ming(范明明), et al. *Petrochem. Technol.*(石油化工), **2011**,**40**(10):1133-1139
- [3] LI Jian-Fang(李健芳). *Thesis for the Master of Dalian University of Technology*(大连理工大学硕士学位论文). **2008**.
- [4] ZHOU Hua-Feng(周华锋), YANG Yong-Jin(杨永进), ZHANG Jin-Song(张劲松). *Chinese J. Mater. Res.*(材料研究学报),

- 2009,23**(2):199-204
- [5] Prasad M R, Madhavi G, Rao A R, et al. *J. Porous Mater.*, **2006,13**(1):81-94
- [6] Cristina G S, Ramón M T, Josefa M M R, et al. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2011,108-109**:161-167
- [7] Brahmkhatri V, Patel A. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011,50**(11): 6620-6628
- [8] CAO Ying-Yu(曹映玉), WANG Ya-Quan(王亚权), HAO Jin-Ku(郝金库). *Chem. J. Chinese Universities*(高等学校化学学报), **2011, 32**(5):1138-1143
- [9] YANG Dong(杨栋), XIE Wen-Lei(谢文磊), WANG Jian-Long(王建龙). *China Oils and Fats*(中国油脂), **2010,35**(9): 54-58
- [10] Olivier B H, Magna L, Morvan D. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2010, 373**(1/2):1-56
- [11] Mehnert C P. *Chem. Eur. J.*, **2004,11**(1):50-56
- [12] Zhen B, Jiao Q Z, Zhang Y P, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2012,445-446**(1/2):239-245
- [13] Liang X Z. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014,53** (44):17325-17332
- [14] Wu Z W, Li Z, Wu G M, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014, 53**(8):3040-3046
- [15] Liu F J, Wang L, Sun Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2012, 134**(41):16948-16950
- [16] Liu F J, Zuo S F, Kong W P, et al. *Green Chem.*, **2012,14** (5):1342-1349
- [17] ZHANG Ming-Jin(张铭金), YAO Rui-Ping(姚瑞平), ZHAO Hui-Zhong(赵惠忠), et al. *J. Wuhan Univ. Sci. Technol.: Nat. Sci. Ed.*(武汉科技大学学报:自然科学版), **2005,28**(2): 154-157
- [18] Palani A, Pandurangan A. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005, 226**(1):129-134
- [19] FAN Ming-Ming(范明明), MAO Wei-Tao(毛炜陶), YANG Jing(杨静), et al. *Chem. Ind. Eng. Prog.*(化工进展), **2012, 31**(6):1373-1378
- [20] WEN Yi(文毅). *Thesis for the Master of Chongqing University* (重庆大学硕士论文). **2013**.
- [21] Zhang L, Cui Y D, Zhang C P, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012,51**(51):16590-16596
- [22] Song W M, Liu X, Jing T, et al. *Chin. J. Chem. Eng.*, **2012, 20**(5):900-905
- [23] Fuentes P D, Santamaría G J, Mérida R J, et al. *J. Solid State Chem.*, **2006,179**(7):2182-2189
- [24] GUO Jian-Ping(郭建平), YIN Du-Lin(尹笃林), GUO Jun(郭军). *J. Xiangtan Normal Univ.: Nat. Sci. Ed.*(湘潭师范学院学报:自然科学版), **2001,23**(3):65-68
- [25] González F, Pesquera C, Perdigón A, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2009,255**(17):7825-7830